



UnB - Universidade de Brasília
Instituto de Química - Laboratório de Catálise



ANDRÉIA ALVES COSTA

**MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS COM TRIÓXIDO DE
TUNGSTÊNIO PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE
E ADSORÇÃO**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

BRASÍLIA - DF

2011

MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS COM TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE E ADSORÇÃO

Andréia Alves Costa

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília - DF

2011

“Experience is what you get
when you don’t get what you want.”

Dan Stanford.

Agradecimentos

Ao suporte técnico proporcionado pela Universidade de Brasília, professores e funcionários. Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos meus queridos mestres Sílvia e Zeca pelos grandes ensinamentos, amizade, carinho e respeito, me guiando na minha formação científica e no meu desenvolvimento pessoal.

Ao professor Andres D. Campiglia pela confiança depositada no meu trabalho, e pela experiência de vida proporcionada pela estadia em seu laboratório. To Korina, Krishna, Gaston, Anthony, and specially to Huiyong and Brent.

À toda família LabCat e agregados: Daniel, Jacaré, Rebeca, Elón, Rodrigo, Liana, “Dinisi”, Flávia, Grazi, Lucas, Valdico, Junia, Heibbe, Wender e tantos outros amigos...Especialmente aos meus alunos Daniel, Daphne e Júlia.

Aos meus queridos amigos, sempre tão presentes em minha vida: Rafa, Julio, Fillipe, Grace e Dani. Sei que posso contar com vocês sempre!

A Paty, Dani, Ana e Rafael pelo apoio e amizade incondicional nas horas mais difíceis. Não sei o que falar sobre vocês...

A todos os meus familiares. Gostaria que vocês soubessem que são muito amados e especiais na minha vida. Ao meu avô, que não esperou para ver essa conquista.

A Rodrigo, meu companheiro de todas as horas, meu eterno e grande amor.

Aos meus pais e meu irmão, que passaram por tanta coisa ao meu lado. Pelo apoio, paciência e amor. Vocês são, sem dúvida, a razão de toda minha vida.

Acima de tudo a Deus, que me deu sabedoria, sanidade e perseverança para chegar até aqui.

Muito obrigada a todos.

Resumo

Atualmente, os catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais importantes utilizados na indústria química e petroquímica. Dentre esses materiais, as zeólitas ocupam posição de destaque, por suas propriedades singulares e pelos resultados catalíticos alcançados em várias reações de âmbito industrial. Este trabalho envolve o estudo da influência do trióxido de tungstênio na acidez das zeólitas ZSM-5, USY e BEA, e de suas atividades em duas aplicações: reação de esterificação do ácido oléico e extração em fase sólida de 15 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Um método de impregnação aquosa foi realizado usando $WO_3 \cdot nH_2O$ como precursor. Além disso, uma peneira molecular mesoporosa foi testada, a Si-MCM-41. Os materiais foram sintetizados e caracterizados por diversos métodos: DRX, FRX/EDX, RMN no estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al , FTIR, FT-Raman, adsorção de piridina em fase gasosa e líquida, calorimetria em fase líquida, isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e por análises térmicas. Os resultados preliminares mostraram uma nova distribuição de sítios ácidos após a impregnação do óxido na estrutura. A aplicação dos materiais zeolíticos na reação de esterificação do ácido oléico mostrou uma atividade reduzida para os catalisadores $WO_3/ZSM-5$, mas uma alta atividade para WO_3/USY . A amostra com 11,4% de WO_3 na USY apresentou os melhores resultados, com um rendimento médio de 69,25% após quatro ciclos de reação. O uso de materiais zeolíticos para a extração em fase sólida apresentou-se como uma alternativa inovadora para a preconcentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em amostras de água. Dois métodos originais para a determinação foram reportados, usando HPLC e espectroscopia Shpol'skii para a determinação simultânea da mistura de 15 HPA's. A simplicidade do procedimento experimental, curto tempo de análise e seletividade mostram as vantagens do uso da zeólita HBEA para extração em fase sólida. As recuperações analíticas a partir de duas matrizes diferentes usando extração em fase sólida com a HBEA e cromatografia líquida de alta performance variou de $55,5 \pm 5,9$ (benzo[*g,h,i*]perileno) a $98,1 \pm 2,9\%$ (pireno). Usando espectroscopia Shpol'skii, as recuperações variaram de $64,43 \pm 1,77$ (benzo[*k*]fluoranteno) a 100% (benzo[*a*]pireno, fluoreno, acenafteno, etc).

Abstract

Today, solid acid catalysts are the most important materials used in the chemical and petrochemical industries. Among these materials, zeolites have occupied a distinguished position due to its unique properties and catalytic results achieved in several industrial related reactions. This work involves the study of tungsten oxide influence on the acidity and activity of zeolites ZSM-5, USY and BEA in two model reactions: oleic acid esterification and solid-phase extraction of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons. A wet impregnation method was carry out using $WO_3 \cdot nH_2O$ as precursor. Besides, a mesoporous molecular sieve was tested: Si-MCM-41. The materials were synthesized and characterized by several methods: XRD, XRF/EDX, ^{29}Si and ^{27}Al solid state NMR, FTIR, FT-Raman, pyridine adsorption in gas and liquid phases, liquid phase calorimetry, nitrogen adsorption/desorption isotherms and thermal analysis. The preliminary results showed a new distribution of acid sites in the zeolites after the oxide impregnation in the structure. The application of the zeolite materials in the oleic acid esterification showed a reduced activity for the $WO_3/ZSM-5$ catalyst, but a high catalytic activity for the WO_3/USY . The 11.4% WO_3/USY sample presented the best results, with an average yield of 69.25% after four cycles of reaction. The use of the zeolite materials for the solid-phase extraction presented a novel alternative for the preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) from water samples. Two unique methods for screening were reported, using HPLC and Shpol'skii spectroscopy for the simultaneous determination of a 15 PAH's mixture. The simplicity of the experimental procedure, short analysis time and selectivity show the advantages of the HBEA zeolite use in solid phase extraction. The analytical recoveries using high-performance liquid chromatography varied from 55.5 ± 5.9 (benzo[*g,h,i*]perylene) to $98.1 \pm 2.9\%$ (pyrene). Using Shpol'skii spectroscopy, the recoveries varied from 64.43 ± 1.77 (benzo[*k*]fluoranthene) to 100% (benzo[*a*] pyrene, fluorene, acenaftene, etc).

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	IV
Abstract	V
Índice	VI
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	IX
Lista de Tabelas	XI
Lista de Figuras	XIV
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Histórico e Aplicações Industriais	2
1.2 Composição e Sítios Ativos de Materiais Microporosos e Mesoporosos	4
1.2.1 Zeólita ZSM-5	11
1.2.2 Zeólita USY.....	12
1.2.3 Zeólita BEA.....	14
1.2.4 Si-MCM-41.....	15
1.3 Zeólitas na Catálise Ácida	17
1.4 Zeólitas Aplicadas a Adsorção	18
1.5 Tendência Atual: Modificação de Zeólitas	20
1.6 Sólidos Ácidos Baseados em Óxidos de Tungstênio	22
1.7 Aplicações	26
1.7.1 Produção de Biodiesel – Reações de Esterificação e o Uso de Catalisadores Heterogêneos Ácidos.....	26
1.7.2 Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – Extração em Fase Sólida.....	28
1.8 Objetivos	33
1.8.1 Objetivo Geral.....	33
1.8.2 Objetivos Específicos.....	33
2. PARTE EXPERIMENTAL	36
2.1 Materiais e Reagentes	36
2.2 Preparação dos materiais	37
2.2.1 Síntese do Ácido Tunguístico	37

2.2.2	Preparação das Zeólitas Modificadas	38
2.2.3	Preparação da Si-MCM-41	38
2.3	Caracterização	39
2.3.1	Difração de Raios X (DRX)	39
2.3.2	Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)	40
2.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
2.3.4	Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)	41
2.3.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de ²⁹ Si e ²⁷ Al (MAS-RMN)	41
2.3.6	Experimento de Adsorção Gasosa de Piridina	42
2.3.7	Método Cal-Ad	43
2.3.8	Espectroscopia Shpol'skii	46
2.3.8.1	<i>Instrumentação</i>	46
2.3.8.2	<i>Aquisição dos Espectros</i>	48
2.3.8.3	<i>Aquisição do Tempo de Vida (Lifetime)</i>	49
2.3.9	Análise por HPLC	49
2.3.10	Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio (ASAP)	50
2.4	Aplicação em Catálise – Reações de Esterificação	51
2.5	Aplicação em Adsorção – Extração em Fase Sólida	52
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1	Método de Impregnação Aquosa	55
3.1.1	Trióxido de Tungstênio	55
3.1.2	Zeólitas Modificadas com WO ₃ e Si-MCM-41 – Caracterização Estrutural.	60
3.1.2.1	<i>WO₃/ZSM-5</i>	60
3.1.2.2	<i>WO₃/USY</i>	68
3.1.2.3	<i>WO₃/BEA</i>	83
3.1.2.4	<i>Si-MCM-41</i>	89
3.2	Reações de Esterificação	102
3.2.1	WO ₃ /ZSM-5	102
3.2.2	WO ₃ /USY	105
3.2.3	WO ₃ /BEA	110

3.3	Extração em Fase Sólida	112
3.3.1	Determinação via HPLC	112
3.3.1.1	<i>HBEA e Suas Modificações com WO₃</i>	113
3.3.1.2	<i>HUSY e Suas Modificações com WO₃</i>	124
3.3.1.3	<i>HZSM-5 e Suas Modificações com WO₃</i>	126
3.3.1.4	<i>Si-MCM-41</i>	128
3.3.1.5	<i>Zeólitas HBEA, HUSY e HZSM-5 Aplicadas para Extração em Fase Sólida de HPA's: Considerações Gerais.</i>	131
3.3.2	Determinação via Espectroscopia Shpol'skii	135
4.	CONCLUSÃO	143
5.	REFERÊNCIAS	146
6.	ANEXOS	157
6.1	ANEXO I	157
6.2	ANEXO II	174
6.3	ANEXO II	187

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

- AGL's – Ácidos graxos livres
- BEA – Zeólita beta.
- Cal-Ad – Calorimetria e adsorção.
- CG – Cromatografia gasosa.
- DFT – Teoria da densidade funcional (*Density Functional Theory*)
- DRIFTS – Espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier.
- DTA – Análise térmica diferencial.
- DTG – Termogravimetria derivada.
- DRX – Difração de raios X.
- EtOH – Etanol.
- EFAL – *Extraframework aluminum* ou alumínio fora da rede.
- EPA – *Environmental Protection Agency*
- FAU – Zeólita faujasita.
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.
- HPA's – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- IZA – *International Zeolite Association*
- LETRSS – *Laser Excited Time-Resolved Shpol'skii Spectroscopy*
- LTA – Zeólita *Linde Type A*
- MCM – *Mobil Composition of Mater*
- MFI – *Mobil five* ou zeólita ZSM-5
- MOR – Zeólita mordenita
- Nd:YAG – $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
- O_h – octaédrico
- Py – piridina
- RMN – Ressonância magnética nuclear
- SBU – Unidade secundária de construção
- TG – Termogravimetria
- T_d – tetraédrico

TPD – Termodesorção programada

USY – Zeólita ultra-estável Y

UV-VIS – Ultravioleta-visível

ZSM – *Zeolite Synthetic Mobil*

Lista de Tabelas

Tabela 1. Bandas de FT-Raman relativas ao óxido de tungstênio suportado. Tabela adaptada da referência [46].	24
Tabela 2. Quantidade de WO_3 determinada por análise de FRX/EDX.....	61
Tabela 3. Propriedades texturais, densidade superficial de tungstênio e cobertura de monocamada calculada para as amostras com a zeólita ZSM-5 calcinadas a 550 °C/ 8 h/ ar.....	62
Tabela 4. Quantidade de piridina adsorvida nos catalisadores modificados de WO_3 /ZSM-5.....	66
Tabela 5. Razão entre os sítios de ligação de hidrogênio (HB) e de Brønsted (B) nos catalisadores.	67
Tabela 6. Quantidade de WO_3 determinada por análise elementar; e cristalinidade (C) e parâmetro de cela unitária (a_0), calculados por DRX.	70
Tabela 7. Propriedades texturais, densidade superficial de tungstênio e cobertura de monocamada calculada para as amostras com a zeólita USY calcinadas a 550 °C/ 8 h/ ar.	72
Tabela 8. Dados das análises de MAS-RMN de ^{27}Al e ^{29}Si para as amostras WO_3 /USY.	78
Tabela 9. Número total de sítios ácidos determinados por análise de TG/DTG das amostras após adsorção gasosa de piridina.	81
Tabela 10. Razão entre os sítios de ligação de hidrogênio (HB) e de Brønsted (B) nos catalisadores.	82
Tabela 11. Propriedades texturais, densidade superficial de tungstênio e cobertura de monocamada calculada para as amostras com a zeólita BEA calcinadas a 550 °C/ 8 h/ ar.....	85
Tabela 12. Quantidade de piridina gasosa adsorvida nos catalisadores WO_3 /BEA.	87
Tabela 13. Razão B_{py}/L_{py} determinada por FTIR.....	87
Tabela 14. Propriedades físico-químicas da Si-MCM-41 (550 °C / 5 h / ar), sílica gel (28 °C por 12 h em vácuo) determinadas por DRX e medidas de adsorção/dessorção gasosa de N_2	90

Tabela 15. Proporção relativa dos diferentes ambientes químicos do silício determinados por MAS-NMR de ^{29}Si	94
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos obtidos para Si-MCM-41, sílica gel e para a zeólita ZSM-5 usando a piridina como molécula prova.....	98
Tabela 17. Composição do óleo de soja determinada por CG-FID.	103
Tabela 18. Resultados da reação de esterificação com os catalisadores de $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$	104
Tabela 19. Resultado da reação de esterificação usando os catalisadores de WO_3/USY	106
Tabela 20. Resultados da esterificação com 1 h de reação e cálculo de <i>turnover frequency</i>	107
Tabela 21. Número total de sítios ácidos nas amostras determinado por análise de TG/DTG das amostras, antes e depois dos quatro ciclos de reação.	108
Tabela 22. Resultado do teste catalítico realizado com a zeólita HBEA tratada a diferentes temperaturas de calcinação.	111
Tabela 23. Resultado da reação de esterificação do ácido oléico com etanol usando os catalisadores de WO_3/BEA	112
Tabela 24. Efeito da ativação da zeólita HBEA na extração do pireno.	114
Tabela 25. Efeito do volume e do solvente na eluição do pireno.	114
Tabela 26. Extração em fase sólida usando a zeólita HBEA.	119
Tabela 27. Coeficiente de partição dos HPA's.	120
Tabela 28. Extração em fase sólida usando a zeólita modificada 2.2% WO_3/BEA	121
Tabela 29. Extração em fase sólida usando a zeólita modificada 18.4% WO_3/BEA	121
Tabela 30. Determinação dos 15 HPA's em diferentes matrizes de composição desconhecida.	122
Tabela 31. Determinação dos 5 HPA's de alto peso molecular após extração em fase sólida usando a zeólita HBEA.	123
Tabela 32. Extração em fase sólida usando a zeólita HUSY.	124
Tabela 33. Extração em fase sólida usando a zeólita 2,5% WO_3/USY	125
Tabela 34. Extração em fase sólida usando a zeólita 20,5% WO_3/USY	125
Tabela 35. Extração em fase sólida usando a zeólita HZSM-5.	126

Tabela 36. Extração em fase sólida usando a zeólita 2,1% WO ₃ /ZSM-5.	127
Tabela 37. Extração em fase sólida usando a zeólita 18,0% WO ₃ /ZSM-5.	127
Tabela 38. Extração em fase sólida usando a Si-MCM-41.	129
Tabela 39. Propriedades físico-químicas das zeólitas BEA, USY e ZSM-5 calcinadas (550 °C/ 8 h/ ar) determinadas por medidas de adsorção/dessorção de N ₂	131
Tabela 40. Recuperação total dos 15 HPA's via SPEZ – LETRSS.	140

Lista de Figuras

Figura 1. Detalhe da estrutura atômica da zeólita ZSM-5 mostrando a ligação dos tetraedros.	5
Figura 2. (a) Unidades secundárias de construção e (b) unidades poliédricas de construção. As letras C designam ciclos ou anéis, D significam anéis duplos, e a letra T significa um tetraedro isolado.	6
Figura 3. Estrutura de algumas zeólitas, seus sistemas microporosos e suas dimensões.....	7
Figura 4. (a) Unidade de oito ciclos de cinco tetraedros; (b) lâmina característica da estrutura pentasil; (c) estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5.....	12
Figura 5. (a) Unidades de construção da zeólita Y, prisma hexagonal e caixa sodalita; (b) cela unitária da zeólita Y; (c) estrutura tridimensional e esquema representativo da abertura dos canais.	13
Figura 6. (a) Unidades de formação da zeólita BEA; (b) estrutura do polimorfo A; (c) estrutura tridimensional da zeólita BEA.	15
Figura 7. (a) Estrutura hexagonal da MCM-41; (b) canais mesoporosos.	16
Figura 8. Transesterificação de óleos vegetais.	27
Figura 9. Lista dos 16 HPA's avaliados pela EPA.	29
Figura 10. Representação esquemática do aparato experimental usado na adsorção gasosa de piridina.	42
Figura 11. Esquema do reator de vidro construído no laboratório.....	44
Figura 12. Sistema de adsorção líquida de piridina.....	45
Figura 13. Representação simplificada da instrumentação para LETRSS.	46
Figura 14. (A) Representação do fenômeno óptico que ocorre na superfície irradiada na matriz congelada, onde I_0 é a radiação incidente; I_T é a radiação transmitida; I_S é a radiação dispersa; I_{PL} é fotoluminescência (fluorescência e/ou fosforescência) e I_{RFL} é a radiação refletida. (B) Diagrama esquemático da ponta da sonda de fibra óptica.....	47
Figura 15. Reator da Parr.....	51
Figura 16. Curva TG/DTG do ácido tunguístico sintetizado.....	55
Figura 17. Espectro de FTIR do ácido tunguístico sintetizado.....	56

Figura 18. Representações poliedrais do trióxido de tungstênio WO_3 (a) modificação triclinica (estrutura cúbica do ReO_3 distorcida) e (b) modificação hexagonal.	57
Figura 19. DRX do trióxido de tungstênio puro.....	57
Figura 20. Espectro de FTIR do trióxido de tungstênio.	58
Figura 21. Tipos de ligação entre a superfície de tungstênio e a piridina: (a) formando ligação de hidrogênio; (b) formando o íon piridínio via transferência do próton dos grupos hidroxila de superfície; e (c) se coordenando a um sítio ácido de Lewis.	59
Figura 22. Espectro de FTIR do WO_3 após adsorção gasosa de piridina.....	60
Figura 23. Espectro de FTIR da HZSM-5 pura, calcinada a 550 °C / 8 h / ar. .	61
Figura 24. Espectro de FTIR das amostras de WO_3 /ZSM-5: (a) 2,1%; (b) 5,5%; (c) 9,9%; (d) 14,1%; (e) 18,0% de WO_3 ; e (f) HZSM-5 calcinada (550 °C/ 8 h).....	63
Figura 25. DRX das amostras: (a) WO_3 puro; de WO_3 /ZSM-5 contendo: (b) 18,0%; (c) 14,1%; (d) 9,9%; (e) 5,2%; (f) 2,1% de WO_3 ; e (g) HZSM-5 pura calcinada (550 °C/ 8h).	64
Figura 26. Espectros de FT-Raman das amostras de WO_3 /ZSM-5 contendo: (a) 2,1%; (b) 5,2%; (c) 9,9%; (d) 14,1%; (e) 18,0% de WO_3 e (f) WO_3 puro.....	65
Figura 27. Espectros de FTIR das amostras WO_3 /ZSM-5 após a adsorção gasosa de piridina.	66
Figura 28. Modelo de interação entre espécies monoméricas tetraédricas de W e os sítios de Brønsted da zeólita HZSM-5. Adaptada da referência [100]......	68
Figura 29. Espectro de FTIR da zeólita HUSY calcinada a 550 °C/ 8 h/ ar.	69
Figura 30. Espectros de FTIR das amostras de WO_3 /USY contendo: (a) 2,5%; (b) 6,0%; (c) 11,4%; (d) 16,2%; (e) 20,5% de WO_3 ; e (f) HUSY pura calcinada (550 °C/ 8 h).	70
Figura 31. DRX das amostras sintetizadas. (a) WO_3 puro; WO_3 /USY contendo (b) 18,0%; (c) 16,2%; (d) 11,4%; (e) 6,0%; (f) 2,5% de WO_3 ; e (g) HUSY pura calcinada a 550 °C / 8 h / ar.....	71
Figura 32. Espectros de FT-Raman das amostras WO_3 /USY.	73

Figura 33. Proposta da geometria do cluster formado pela impregnação do óxido de tungstênio em Al_2O_3	74
Figura 34. Intensidades das bandas no FT-Raman das espécies $\text{W}=\text{O}$ e WO_3 (em ~ 973 e $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) normalizadas pela intensidade da banda da zeólita USY (em 501 cm^{-1}), usado como padrão interno, em função da densidade superficial (W/nm^2).....	75
Figura 35. Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras WO_3/USY	77
Figura 36. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras WO_3/USY	80
Figura 37. Espectros de FTIR das amostras WO_3/USY , após adsorção gasosa de piridina.	83
Figura 38. Espectros de FTIR das amostras dos catalisadores WO_3/BEA após calcinação ($550 \text{ }^\circ\text{C}/ 8 \text{ h}$) contendo: (a) 2,2%; (b) 5,3%; (c) 10,1%; (d) 14,5%; (e) 18,4% de WO_3	84
Figura 39. DRX das amostras. (a) HBEA pura calcinada ($550 \text{ }^\circ\text{C} / 8 \text{ h} / \text{ar}$); WO_3/BEA contendo (b) 2,2 %; (c) 5,3 %; (d) 10,1 %; (e) 14,5 %; (f) 18,4 % e (g) WO_3 puro.	86
Figura 40. Espectros de FTIR das amostras WO_3/BEA após adsorção gasosa de piridina.	88
Figura 41. DRX da amostra de Si-MCM-41 sintetizada.	89
Figura 42. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da Si-MCM-41 calcinada ($550 \text{ }^\circ\text{C}/ 5 \text{ h}/ \text{ar}$).....	90
Figura 43. Isotermas de BET da adsorção/dessorção da (a) sílica-gel e (b) HZSM-5.....	91
Figura 44. Espectros de FTIR das amostras (a) Si-MCM-41 sem calcinar; (b) calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h em ar.	92
Figura 45. Espectro de MAS-RMN de ^{29}Si da amostra: (a) Si-MCM-41 sem calcinar; (b) deconvoluído.	93
Figura 46. Espectro de MAS-RMN de ^{29}Si da amostra: (a) Si-MCM-41 calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}/ 5 \text{ h}/ \text{ar}$; (b) deconvoluído.	94
Figura 47. Espectro de DRIFTS da Si-MCM-41 calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}/ 5 \text{ h}/ \text{ar}$. ..	95
Figura 48. Espectro de FTIR da Si-MCM-41 após adsorção gasosa de piridina.	96
Figura 49. Adsorção líquida de piridina na sílica-gel (Δ) e na Si-MCM-41 (o). ..	97

Figura 50. Isotermas de calorimetria (\square) e de adsorção em fase líquida (o) ajustadas para um sítio (—) para a Si-MCM-41.....	99
Figura 51. Tipos de grupos silanóis envolvidos nos sítios de ligação de hidrogênio.....	100
Figura 52. Distribuição de sítios ácidos em função da temperatura obtida por TG/TPD.....	101
Figura 53. Espectros de FTIR das amostras após adsorção gasosa de piridina, realizada após os quatro ciclos de reação.....	109
Figura 54. Cromatograma típico obtido na separação de 15 HPA's: (A) antes e (B) após a pré-concentração usando a zeólita BEA. Na seqüência: 1.naftaleno; 2.acenafteno; 3.fluoreno; 4.fenantreno; 5.antraceno; 6.fluoranteno; 7.pireno; 8.benzo[a]antraceno; 9.criseno; 10.benzo[b]fluoranteno; 11.beno[k]fluoranteno; 12.benzo[a]pireno; 13.dibenzo[a,h]antraceno; 14.benzo[g,h,i]perileno; 15.indeno[1,2,3-cd]pireno.....	116
Figura 55. Curvas analíticas obtidas via extração em fase sólida - HPLC para algumas moléculas: (a) acenafteno; (b) fluoreno; (c) pireno e (d) benzo[k]fluoranteno.....	117
Figura 56. Representação esquemática da substisuição de uma molécula do benzo[a]pireno em um plano lamelar do cristal de n-heptano. Adaptada da referência 150.....	136
Figura 57. Estrutura química dos 15 HPA's estudados e seus solventes Shpol'skii. Adaptada da referência [77].....	137
Figura 58. Espectro padrão de uma mistura dos 15 HPA's (50 ppb em octano, excitação em 283,2 nm, <i>gate delay</i> 5 ns e <i>gate width</i> 1000 ns): (1) fluoreno; (2) naftaleno; (3) acenafteno; (4) criseno; (5) fenantreno; (6) pireno; (7) antraceno; (8) benzo[a]antraceno; (9) dibenzo[a,h]antraceno; (10) benzo[b]fluoranteno; (11) benzo[a]pireno; (12) fluoranteno; (13) benzo[g,h,i]perileno; (14) benzo[]fluoranteno e (15) indeno[1,2,3-cd]pireno.....	138
Figura 59. Faixas de concentração das curvas analíticas obtidas via SPEZ-LETRSS para algumas moléculas: (a) benzo[a]antraceno; (b) dibenzo[a,h]antraceno; (c) benzo[a]pireno e (d) benzo[k]fluoranteno.....	139

capítulo

1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico e Aplicações Industriais

Desde a descoberta das zeólitas em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, grandes avanços na história desses materiais tem sido alcançados. Ele descobriu esses minerais em pequenas cavidades de rochas vulcânicas, e os chamou de zeólitas com base na intumescência dos cristais ao serem submetidos a aquecimento (*zein lithos*, palavra originada do grego que significa “pedra que ferve”).^{1,2}

Por aproximadamente 200 anos, o interesse comercial por zeólitas se restringia apenas ao ramo da joalheria, embora em 1858 o pesquisador Eichhorn e colaboradores tivessem demonstrado que a chabazita e a natrolita exibiam capacidade de promover troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinhoff também descreveram qualitativamente atributos de peneira molecular para a chabazita.¹

Em 1938 Richard M. Barrer firmou o estudo de zeólitas naturais - especialmente a chabazita, através da descrição teórica e quantitativa de processos de troca iônica, desidratação e adsorção de gases. Além disso, ele demonstrou que as zeólitas poderiam ser sintetizadas em laboratório, de forma idêntica as zeólitas naturais através de processos hidrotérmicos. Nessa época, a ênfase era dada a processos que mimetizavam processos de origem vulcânica (locais onde presumidamente esses minerais eram formados), ou seja, a altas temperaturas, altas concentrações de sais e a pressões autógenas.¹

Em 1949 esse cenário foi modificado pelos pesquisadores da Union Carbide, que sintetizaram zeólitas a baixas temperaturas utilizando processos hidrotérmicos. Essa descoberta levou a utilização comercial de zeólitas como agente dessecante e como peneiras moleculares. Como efeito colateral, em 1960 as propriedades catalíticas desses materiais foram descobertas, impulsionando assim a procura por outras zeólitas naturais e

a pesquisa a respeito de suas estruturas e propriedades.¹ A preparação em laboratório passou a ser explorada, destacando o uso de templates na síntese desses materiais, que permitia o controle da estrutura e da razão Si/Al da zeólita sintetizada.

As primeiras zeólitas a serem exploradas pela indústria encontraram aplicações em três grandes áreas:³

- ⇒ Adsorção, no ano de 1955 para secagem de gás refrigerante e gás natural, seguida pela utilização da zeólita A para o processo ISOSIV (separação do n- e iso-butano) em 1959;
- ⇒ Catálise, em reações de isomerização e craqueamento utilizando as zeólitas Y (1959) e X (1962);
- ⇒ Troca iônica, substituição dos polifosfatos presentes nos detergentes pela zeólita A (1979).

O descobrimento da seletividade de forma por peneiração molecular levou ao *selectoforming*, processo revolucionário da Mobil desenvolvido em 1968, o qual permitia aumentar o índice de octanagem de frações leves do petróleo através do craqueamento seletivo de n-alcenos.⁴

Desde então, as zeólitas encontram diversas aplicações industriais, principalmente como catalisadores sólidos ácidos em várias reações de conversão de hidrocarbonetos. Após a aplicação pioneira de zeólitas em 1962 para reações de craqueamento de petróleo, é possível afirmar que hoje as zeólitas são os catalisadores mais explorados pela indústria química e petroquímica.⁴⁻⁶

Atualmente, as zeólitas apresentam uma variada gama de composições através de modificações durante a síntese ou pós-síntese, através de impregnações de metais ou moléculas (como *ship-in-a-bottle*), com tratamentos térmicos, tratamentos ácidos e outras transformações que conferem propriedades extremamente atraentes e particulares a

esses materiais. De um modo geral, as zeólitas podem ser usadas diretamente como trocadores iônicos, como materiais adsorventes ou como catalisadores (ácidos, básicos, redox ou bifuncionais), dependendo da aplicação desejada.

A possibilidade de moldar propriedades essenciais desses materiais, como características hidrofóbicas/hidrofílicas (via variação da razão Si/Al) e o tipo dos sítios ácidos, torna as zeólitas largamente atraentes para uma série de aplicações, principalmente catalíticas.^{5,7}

1.2 Composição e Sítios Ativos de Materiais Microporosos e Mesoporosos

Segundo a definição clássica proposta por Corma⁸, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos tridimensionais de fórmula geral:



onde M é um cátion que pode pertencer ao grupo IA ou IIA, ou pode ser um cátion orgânico, enquanto n é a valência do cátion, e w representa a água contida na zeólita. A soma de 2x+y compreende o número total de tetraedros SiO₄ e AlO₄⁻ por malha elementar, e y/2x é a razão molar Si/Al, que pode variar desde o valor mínimo de 1 (Regra de Lowenstein) até infinito⁴. Lowenstein propôs que o limite da razão Si/Al seria 1, pois dois tetraedros AlO₄⁻ posicionados lado a lado gerariam repulsões eletrostáticas entre as cargas negativas.

A composição de cada zeólita varia de acordo com as condições de síntese escolhidas. Com um aumento da razão Si/Al, a estabilidade hidrotérmica da zeólita aumenta, assim como sua hidrofobicidade.⁹ Atualmente, o termo “estrutura zeolítica” se refere ao ordenamento de átomos tetraedricamente coordenados que compartilham seus vértices na estrutura cristalina (Figura 1).¹⁰

Estruturas cristalinas de zeólitas contendo Si, Al e P tetraedricamente coordenados, assim como metais de transição e vários outros elementos com a valência variando de I a V (TO_4 , com T = B, Ga, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Co, Zn, Cu, etc), também têm sido sintetizados com o nome genérico de zeotipos, incluindo as peneiras moleculares $AlPO_4$, SAPO, MeAPO e MeAPSO.⁸

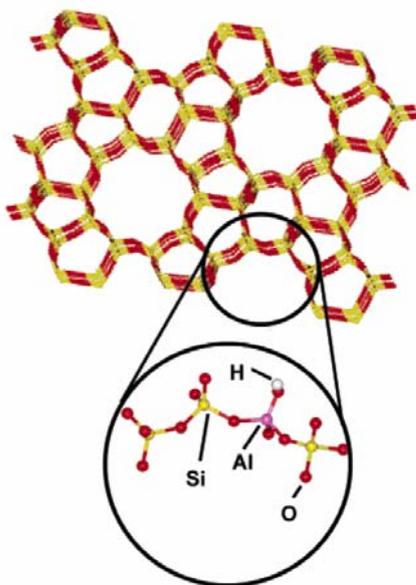


Figura 1. Detalhe da estrutura atômica da zeólita ZSM-5 mostrando a ligação dos tetraedros.¹¹

A principal característica das zeólitas e zeotipos é que suas estruturas são compostas por unidades tetraédricas primárias de construção (BBU ou *basic building units*) – geralmente SiO_4 e AlO_4^- – que se ligam formando as unidades secundárias de construção (SBU ou *secondary building units*), as quais conduzirão à formação das diferentes estruturas cristalinas. Para a formação da estrutura zeolítica, esses tetraedros T se ligam através do oxigênio apical ($O - T - O$). O ângulo entre essas ligações é relativamente flexível, possibilitando a formação das mais diversas estruturas zeolíticas. O exemplo mais simples de SBU são os anéis, e os mais comuns são de 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 membros (ou tetraedros), embora zeólitas com 3, 7, 18 ou até com mais de 20 membros

já tenham sido reportadas. Quando o anel define a face da unidade poliédrica, é também chamado de janela.⁹

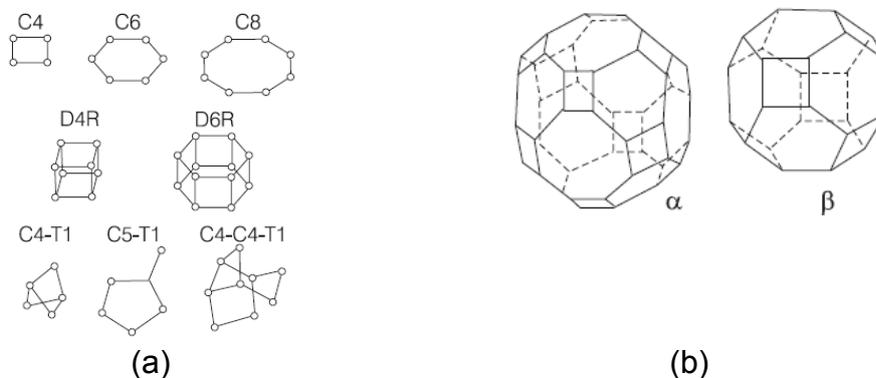


Figura 2. (a) Unidades secundárias de construção e (b) unidades poliédricas de construção. As letras C designam ciclos ou anéis, D significam anéis duplos, e a letra T significa um tetraedro isolado.^{12,13}

Essas SBU agrupam-se em poliedros característicos de certas famílias de zeólitas, como mostrado na Figura 2. Alguns poliedros são também conhecidos como cavidades, como por exemplo, a cavidade α , que é um cubo-octaedro-truncado; ou a cavidade β (chamada também de cavidade sodalita), que é um octaedro truncado.⁹

A combinação dessas espécies conduz às diferentes estruturas cristalinas das zeólitas, como mostra a Figura 3. De fato, hoje, são conhecidas 133 estruturas zeolíticas, as quais são denotadas por 3 letras maiúsculas, codificadas pela IZA (International Zeolite Association).¹⁴⁻¹⁷

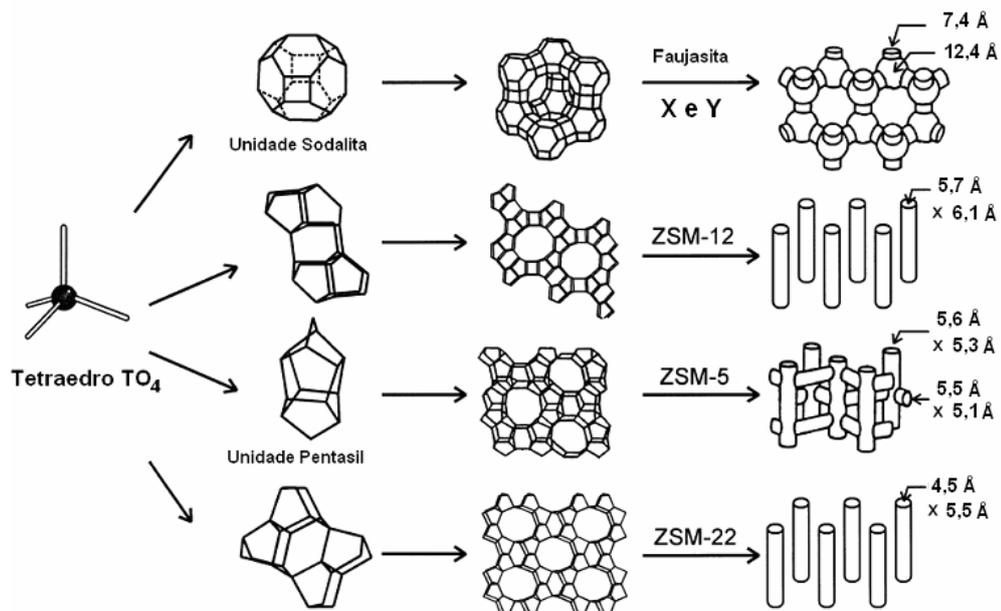


Figura 3. Estrutura de algumas zeólitas, seus sistemas microporosos e suas dimensões.¹⁸

Considerando o tamanho de abertura dos canais, as zeólitas são convencionalmente definidas como materiais de poro ultragrande (>12), grande (12), médio (10) ou pequeno (anéis de 8 membros) dependendo do menor número de átomos de O ou T que limita a abertura do poro do seu maior canal (diâmetros entre 5 e 20 Å).

O sistema de canais dessas peneiras moleculares produzem sólidos com elevada área superficial e volume de poro, os quais são capazes de adsorver grandes quantidades de hidrocarbonetos. Esse fato combinado com a possibilidade de gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades das zeólitas e zeotipos produzem catalisadores singulares, que por si só podem ser considerados como microreatores catalíticos.⁸

Entretanto, é importante notar que a dimensão precisa das zeólitas pode variar dependendo da estrutura e da composição da zeólita em questão. Flutuações térmicas, a presença de cátions e o grande espaço interno presente nesses materiais são fatores que podem perturbar a posição de alguns átomos da estrutura, mudando assim as dimensões exatas do diâmetro de poro.⁹

As zeólitas se caracterizam também pela presença marcante de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Segundo Corma⁸, a acidez de um material pode ser definida em

relação a uma base. Nesse sentido, um sólido ácido pode ser entendido como um material que muda a cor de um indicador básico, ou como um material no qual a base é quimicamente adsorvida. Do ponto de vista da acidez de Brønsted, um sólido ácido é capaz de doar um próton. Levando em conta a definição de Lewis, um sólido ácido deve ser capaz de aceitar um par de elétrons. Assim, segundo Corma, quando uma superfície ácida reage com uma molécula básica de Brønsted ou de Lewis, ocorre a transferência de um próton ou a formação de uma ligação coordenada, respectivamente. Dessa forma, sólidos ácidos podem ser caracterizados por uma distribuição de sítios ácidos de diferentes tipos e forças em suas superfícies.⁸

Se as zeólitas forem compostas apenas de unidades SiO_4 , são neutras. Entretanto, quando há a substituição isomórfica de um átomo de Si^{4+} por um cátion trivalente (como o Al^{3+}), a unidade AlO_4^- gera uma carga negativa na rede. Essa carga geralmente é balanceada por contraíons, como Na^+ , NH_4^+ , K^+ , etc. Quando o contraíon é o próton, este se liga ao oxigênio, o qual está ligado a uma ponte Si-O-Al, formando grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted, pois o oxigênio ligado a essa ponte é mais básico do que o oxigênio ligado a dois átomos de silício. A força ácida desse centro depende, entre outros fatores, da composição química da zeólita, do ângulo da ligação Si-(OH)-Al, da proximidade dos centros, da taxa de permuta entre os cátions, etc.⁴

Já os sítios ácidos de Lewis estão relacionados à formação de clusters de óxidos ou íons no interior das zeólitas. Essas espécies são geralmente alumina ou sílica-alumina formadas por extração do alumínio da rede (EFAL – *extra framework aluminum*), ou por íons metálicos trocados pelos prótons dos sítios ácidos. Clusters de óxido de alumínio contendo o alumínio em coordenação octaédrica e tetraédrica serão normalmente sítios de Lewis mais fortes do que outros contraíons presentes. Esses cátions, juntamente com

os átomos de oxigênio irão agir como pares ácido/base de Lewis, e são capazes de polarizar moléculas reagentes que possam entrar em contato com eles.¹⁵

De acordo com estudos recentes de 3Q-RMN de ^{27}Al e MAS-RMN de ^{29}Si , espécies de Al fora da rede causam uma perturbação na estrutura dos íons Al tetraédricos. Ainda de acordo com essa descoberta, estudos de DFT sugerem que espécies Al fora da rede também tendem a se coordenar a átomos de oxigênio próximos a átomos de Al da rede. Nesse sentido, um aumento da acidez de Brønsted também pode ser observado. Além disso, espécies EFAL possuem sua própria acidez de Brønsted ou de Lewis, sendo identificadas como sílica-aluminas, onde parte do Al está presente em um ambiente octaédrico flexível.¹⁴

A excelente atividade catalítica desses materiais é devida a um conjunto de propriedades essenciais, as quais podem ser resumidas como:^{6,13}

- alta área superficial e alta capacidade de adsorção;
- amplo espectro de adsorção, variando desde substâncias muito hidrofóbicas a muito hidrofílicas;
- estrutura que permite a criação de sítios ativos, cuja força, concentração e distribuição pode ser controlada conforme a aplicação desejada;
- uma forte acidez de Brønsted dos sítios da ligação Si-(OH)-Al gerados pela presença do alumínio dentro da estrutura zeolítica;
- tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas encontradas na indústria;
- complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade de reagente, seletividade de produto e de estado de transição;
- elevada estabilidade térmica.

Segundo Busca¹⁴, o principal fator que permite esse peneiramento molecular e, conseqüentemente, a seletividade de forma é o efeito estérico, ou seja: apenas moléculas que possuam um diâmetro cinético crítico menor do que o diâmetro do canal podem entrar nos poros (seletividade de forma dos reagentes) e reagir em um sítio ativo. Após a reação, apenas as moléculas que se ajustarem ao tamanho dos poros serão recuperadas como produto da reação (seletividade de forma dos produtos). Alternativamente, os canais e cavidades das zeólitas limitam a formação de intermediários com estados de transição volumosos dentro dos poros, e evita a formação de subprodutos indesejados (seletividade de forma e de estado de transição), fator este de extrema importância para a aplicação industrial desses materiais.

Apesar dessas propriedades, as zeólitas podem apresentar limitações se o tamanho de poro não se adequar ao tamanho dos reagentes empregados. Para contornar esse problema, uma série de materiais contendo mesoporos foi sintetizada. A presença desses mesoporos aumenta a acessibilidade de moléculas grandes aos poros dessas materiais, contornando os problemas difusionais encontrados na aplicação de algumas dessas zeólitas. Para solucionar esses problemas, várias alternativas têm sido empregadas:¹⁹

- sintetizar zeólitas com poros maiores;
- sintetizar zeólitas com tamanhos de partículas menores;
- inserir poros mais largos no interior das zeólitas.

Segundo a definição da IUPAC, esses materiais possuem canais na faixa de 2 a 50 nm (sendo que microporos estão na faixa de $d < 2$ nm e macroporos na faixa de $d > 50$ nm). O efeito benéfico da utilização desses materiais pode ser prontamente observado, visto que, variando o tamanho de poros da zeólita, uma gama maior de possibilidades se abre para aplicação desses materiais.^{5,19}

Dentre as diversas zeólitas estudadas a ZSM-5, USY e BEA se destacam por suas características singulares, e por essa razão foram escolhidas para o estudo nesse trabalho. A Si-MCM-41 foi o material mesoporoso escolhido para complementar esse estudo, e a descrição detalhada desses materiais pode ser vista nas seções 1.2.1 à 1.2.4.

1.2.1 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*zeolite synthetic Mobil*) é membro de uma classe de zeólitas chamada Pentasil, caracterizada por uma alta porcentagem de silício na estrutura:¹⁰



Geralmente nesse grupo de zeólitas, a razão Si/Al está compreendida entre 8 e infinito, e é por essa razão que essa zeólita é considerada como o sólido ácido mais versátil conhecido até a atualidade. Além disso, é possível moldar as características desse material através da sua síntese com B, Ga, Fe, Ti, Co entre outros átomos na estrutura, permitindo a obtenção das mais variadas propriedades.^{9,12}

A construção dessa zeólita, também chamada de MFI (*Mobil Five*), se dá a partir de oito ciclos de cinco tetraedros (unidade pentasil). A associação dessas unidades conduz à formação de cadeias, as quais combinadas entre si produzem as lâminas características das zeólitas pentasil. A combinação dessas lâminas conduz à formação da estrutura tridimensional da zeólita (Figura 4). A estrutura resultante possui simetria ortorrômbica, com grupo espacial *Pnma* e dois sistemas de canais elípticos que se entrecruzam formando dois sistemas de canais interconectados: o primeiro sistema compreende canais sinusoidais de anéis de 10 membros interconectados com um segundo sistema de canais retos de anéis de 10 membros com aberturas de canais de dimensões de 5,1 X 5,5 Å e 5,3 X 5,6 Å, respectivamente.^{12, 20}

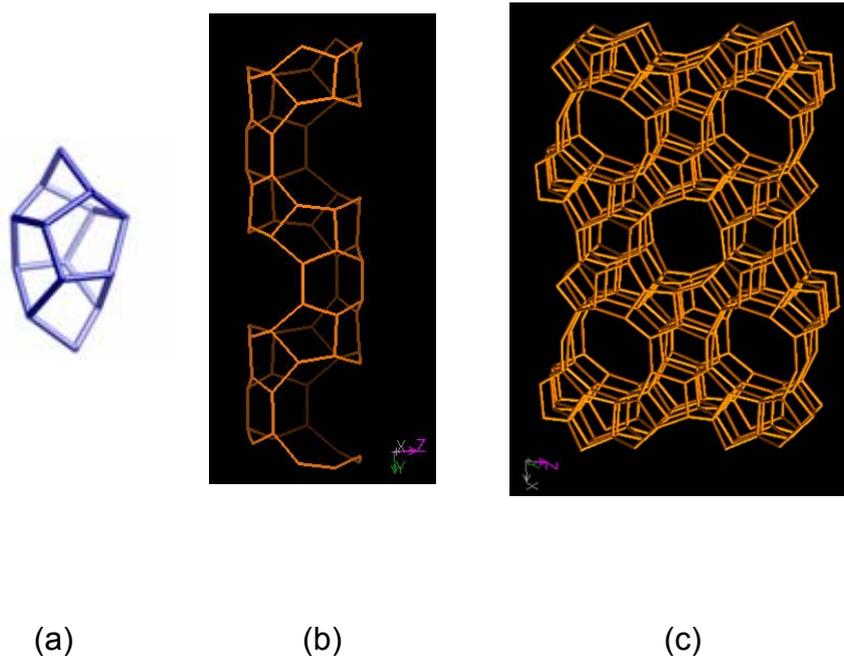


Figura 4. (a) Unidade de oito ciclos de cinco tetraedros; (b) lâmina característica da estrutura pentasil; (c) estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5.¹⁷

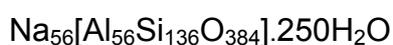
A ZSM-5 tem sido produzida a nível industrial à muitos anos, e dados da última década mostram mais de 100 patentes/ano relacionadas à métodos sintéticos e processos envolvendo essa zeólita.^{10,21}

1.2.2 Zeólita USY

As zeólitas X, Y e USY, ou zeólitas FAU (faujasitas), possuem a mesma estrutura cristalina, porém apresentam diferentes composições e propriedades.

Suas diferenças estão relacionadas com a razão Si/Al intrareticular: a zeólita X apresenta razões entre 1 e 1,5, a zeólita Y apresenta razões Si/Al entre 1,5 e 2,3 e a zeólita USY apresenta razões aproximadamente iguais a 5,6 ou maiores.^{9, 12}

A zeólita Y (*linde-Y type molecular sieve*) possui a seguinte estrutura:¹⁰



e pertence ao sistema de simetria cúbica, com grupo espacial $Fd-3m$. Sua estrutura cristalina é formada por unidades secundárias de construção C_6-C_6 (anéis duplos de 6 membros), os quais unem às cavidades sodalitas. A união desses anéis duplos de seis membros com as faces hexagonais das caixas sodalitas (ou cavidades β) formam uma grande cavidade, chamada supercavidade α , a qual possui diâmetro interno de 12,4 Å. A união das supercavidades α é limitada por anéis com abertura livre de 7,4 Å, e a conexão alternada entre as supercavidades α e as cavidades β é limitada por anéis com abertura livre de 2,2 Å (Figura 5).¹⁶

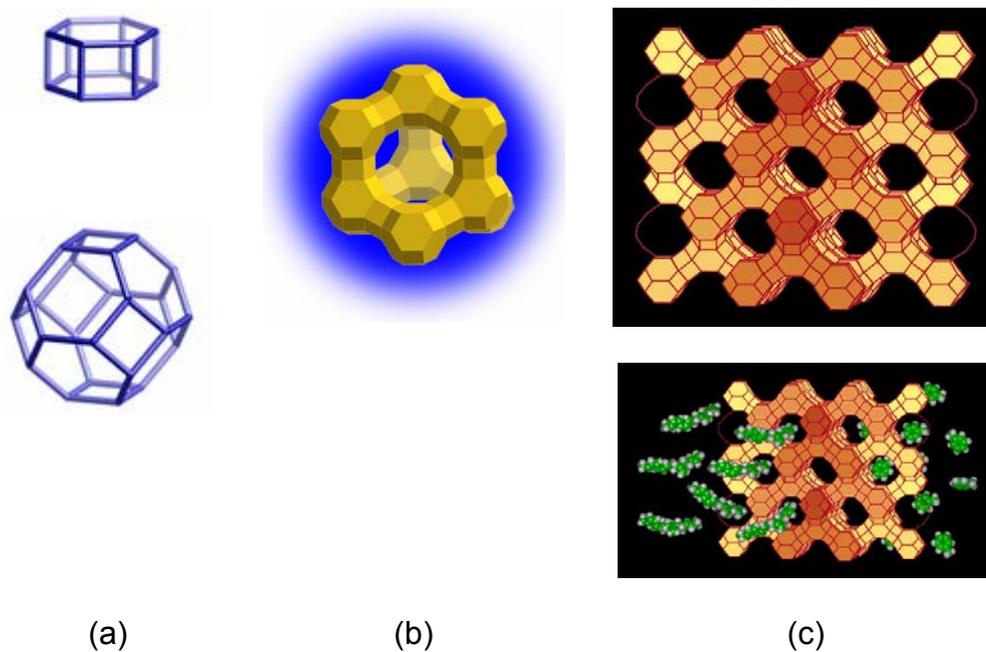


Figura 5. (a) Unidades de construção da zeólita Y, prisma hexagonal e caixa sodalita; (b) cela unitária da zeólita Y; (c) estrutura tridimensional e esquema representativo da abertura dos canais.¹⁷

A síntese da zeólita Y é realizada em diversas etapas, e normalmente o produto gerado apresenta tamanho médio de cristais de $\sim 1\mu\text{m}$.²²

A conectividade entre essas cavidades permite que as moléculas absorvidas possam se difundir em três direções. Considerando a estrutura dessa zeólita, é importante ressaltar que moléculas maiores que a água ou a amônia só podem acessar as supercavidades α , não podendo assim atravessar o espaço vazio dentro das cavidades sodalitas. Dessa forma, a adsorção da maioria das moléculas na zeólita Y torna-se restrita às supercavidades α .⁹

Formas ultra-estabilizadas da zeólitas Y (USY ou *Ultrastable Zeolite Y*) são de grande interesse industrial devido ao aumento de sua atividade catalítica e de sua estabilidade.¹² As zeólitas USY são conhecidas por suportarem temperaturas superiores a 900 °C, sem perder cristalinidade. Elas são obtidas a partir de um tratamento com vapor de água em zeólitas Y na forma amoniacal, em condições de calcinação específicas que permitem uma interação da água e da amônia desprendida da zeólita. Esse procedimento é acompanhado de uma desaluminização, que conduz a um aumento na razão Si/Al da rede, gerando assim um aumento na resistência térmica do material.¹²

A zeólita USY é o catalisador sólido ácido mais utilizado no mundo, pois é o componente principal do processo de craqueamento de petróleo (processo FCC – *fluid catalytic cracking*), sendo utilizado em um volume maior que 100.000 tons/ano nas refinarias.⁹

1.2.3 Zeólita BEA

A zeólita β (ou BEA) pode apresentar razões Si/Al que vão de 10 até mais de 100 (embora as mais comuns tenham razão Si/Al entre 25 e 30) e sua estrutura pode ser descrita como:¹⁰



Sua estrutura foi determinada em 1988 como um intercrescimento defeituoso de duas estruturas distintas: polimorfos A e B.¹⁵ Esses polimorfos apresentam um sistema de canais retos de anéis de 12 membros que se cruza em seções elípticas com aberturas de 6,0 X 7,3 Å e 6,8 X 7,3 Å, respectivamente, além de canais com abertura de 5,6 X 5,6 Å (Figura 6). A estrutura apresenta simetria tetragonal, com grupo espacial $P4_122$.^{15, 23}

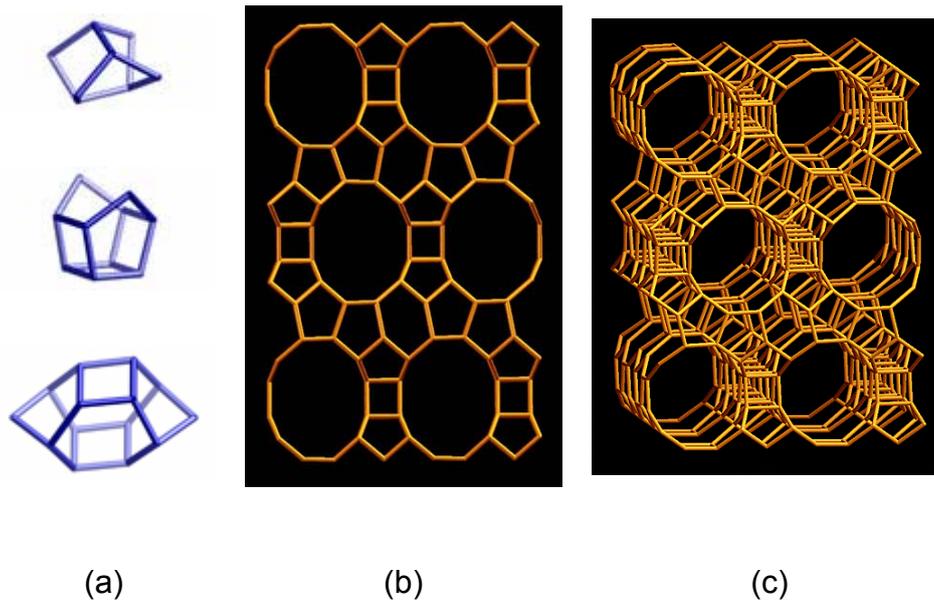


Figura 6. (a) Unidades de formação da zeólita BEA; (b) estrutura do polimorfo A; (c) estrutura tridimensional da zeólita BEA.¹⁷

A zeólita BEA tem sido largamente usada nas refinarias de petróleo e na indústria de química fina devido a sua alta estabilidade térmica e forte acidez. Assim como as zeólitas FAU, MFI, MOR e LTA, a zeólita BEA vem sendo produzida em escala industrial à muitos anos.¹⁰

1.2.4 Si-MCM-41

A MCM-41 (*Mobil Composition of Mater*) é uma peneira molecular derivada da família M41S. Essa família possui materiais mesoporosos com tamanhos de canais que

variam de 1,5 a 10 nm, com arranjo cúbico (MCM-48), arranjo lamelar (MCM-50) e arranjo hexagonal (MCM-41).

O sistema hexagonal de poros da MCM-41 (Figura 7) exibe ordenamento de longo alcance, e áreas superficiais que podem ultrapassar $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dependendo do método de síntese empregado.⁵

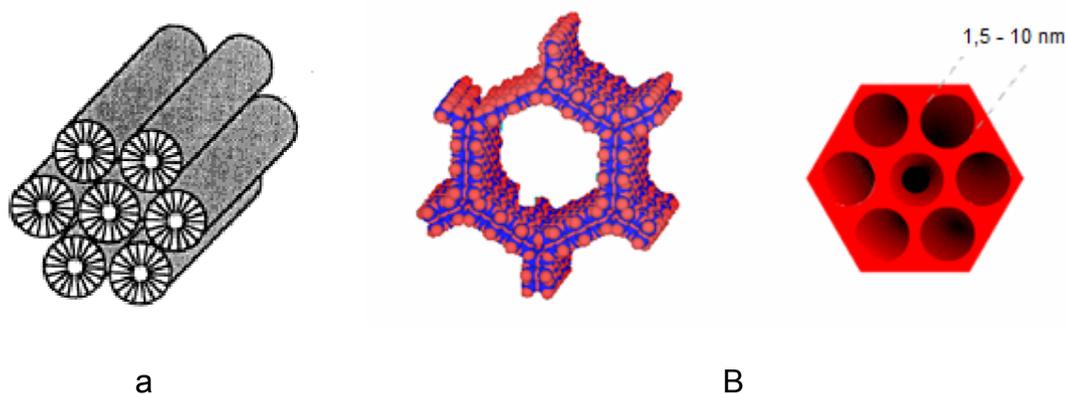


Figura 7. (a) Estrutura hexagonal da MCM-41; (b) canais mesoporosos.^{24, 26}

A síntese da MCM-41 envolve o uso de um agente direcionador, uma fonte de silício e um agente mineralizante (ácido ou base). Como agentes direcionadores (ou template) comumente são usados íons quaternários de amônio, cujo formato irá funcionar como molde para a estrutura. Como fontes de silício temos compostos que dão origem a íons silicato (como por exemplo o TEOS – tetraetilortosilicato), que são dissolvidos pelo agente mineralizante durante a síntese (geralmente hidróxido de amônio).

A MCM-41 é um dos membros mais importantes do grupo das peneiras moleculares mesoporosas. Reações de oxidação^{27,28}, alquilação^{29,30}, conversão do cumeno³¹, hidroxilação do fenol³², decomposição do NO e redução com NH_3 ^{33,34} são apenas alguns exemplos de como materiais do tipo Si-MCM-41 podem ser usados na catálise.

1.3 Zeólitas na Catálise Ácida

Os catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais importantes utilizados na indústria química e petroquímica. Segundo Okuhara³⁵, aproximadamente 180 processos industriais que utilizam catalisadores sólidos ácidos estão em operação. A natureza dos sítios ácidos e o grande potencial desses catalisadores sólidos os tornaram economicamente atrativos e rentáveis, uma vez que freqüentemente é possível modificar as propriedades químicas desses materiais em uma determinada direção, através de tratamentos na síntese ou pós-síntese, a fim de adequá-los à aplicação que se destinam.⁸

As reações catalisadas por sólidos ácidos compreendem uma grande área de atuação da catálise heterogênea. Dentre eles destacam-se as zeólitas, resinas de troca iônica, óxidos e suas formas modificadas (como zircônia sulfatada), os óxidos mistos, incluindo os heteropoliácidos, e os fosfatos. Geralmente esses sólidos ácidos são caracterizados pela distribuição e força de sítios ácidos na sua superfície.⁷

O estudo de novos catalisadores mostra que a acidez de materiais acoplada a uma adequada estrutura de área superficial e tamanho de poro otimiza a atividade catalítica e a seletividade em uma série de reações que envolvem compostos orgânicos. Nesse sentido, as zeólitas se apresentaram como compostos inovadores, não só pela natureza dos sítios, mas também pelos resultados catalíticos alcançados.

O intrincado sistema de canais presente nas zeólitas (com elevadas áreas superficiais e volume de poros) permite a adsorção de grandes quantidades de moléculas em sua superfície, principalmente hidrocarbonetos. A combinação desses fatores, com a possibilidade de moldar propriedades essenciais para o processo catalítico (distribuição e força sítios ativos, hidrofobicidade, etc) torna as zeólitas um modelo de catalisador único.

Segundo Corma⁸, esses materiais podem ser considerados como microrreatores catalíticos. De acordo com sua teoria, Corma indica uma seqüência de eventos que

ocorre durante uma reação catalisada por zeólitas. Inicialmente, o processo se dá pela difusão dos reagentes nos microporos da zeólita, até alcançar o sítio ativo da reação. Em seguida, ocorre a adsorção do reagente no sítio ativo e a reação química que gera o produto adsorvido. Por fim, ocorre a dessorção do produto, o qual se difunde novamente pelos canais da zeólita. Esse processo está sujeito a uma série de outros eventos, como efeitos de difusão, efeitos de adsorção e efeitos de confinamento, que estão diretamente ligados às características do material escolhido e das moléculas reagentes em uma dada reação.⁸ De todo modo, as zeólitas possuem propriedades singulares, que as colocam em posição de destaque como catalisadores sólidos ácidos.

1.4 Zeólitas Aplicadas a Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um material fluido, em um líquido ou em uma mistura gasosa, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção ocorre como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. A adsorção é um fenômeno de transporte, e a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato – entre um sólido e um gás ou entre um sólido e um líquido – e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido. Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o material sólido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsortivo).³⁵

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Classificam-se os fenômenos adsorptivos, quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida e a liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecida por uma diminuição de temperatura, e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes. Já a adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão (forças de Van der Waals), que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e o processo atinge rapidamente o equilíbrio.³⁵

As diferentes configurações tridimensionais e a presença de diferentes sítios ativos na superfície (presença de cátions de compensação, sítios ácidos com diferentes forças, etc) fizeram com que as zeólitas ocupassem posição de destaque em fenômenos de adsorção. A aplicação desses materiais e posterior desenvolvimento tecnológico possibilitou um grande impulso nos processos de separação por adsorção, uma vez que

as zeólitas apresentam um tamanho de poro bem definido, podendo ser seletivo à adsorção de uma espécie cujo tamanho é da mesma ordem de grandeza dos poros. A possibilidade de ajustar as características das zeólitas, assim como suas propriedades químicas, amplia o espectro de possíveis usos, tanto como catalisadores quanto como agentes de separação altamente seletivos.³⁵

A geometria desses materiais é determinante para a aplicação como peneiras moleculares. Embora outros sólidos apresentem essas propriedades (como o carbono, vidro poroso e outros), nenhum outro material estudado apresenta o potencial e a flexibilidade presente nas zeólitas. A quantidade de moléculas “hospedeiras” que podem penetrar nas zeólitas depende de uma série de fatores como pressão, temperatura, natureza química da molécula, estrutura da zeólita, entre outros.¹

1.5 Tendência Atual: Modificação de Zeólitas

Zeólitas modificadas têm sido objeto de interesse e diversos tratamentos já foram reportados na literatura, como troca iônica, desaluminização, realuminização, tratamentos hidrotérmicos, etc.¹² O aumento da estabilidade térmica é uma modificação importante, principalmente para aplicações industriais, onde as mesmas são submetidas a condições de trabalho severas. Um exemplo são zeólitas usadas como catalisadores para craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), cuja atividade deve resistir a temperaturas compreendidas entre 700 e 800 °C.¹²

Outra modificação importante diz respeito a mudanças nas características ácidas de zeólitas. Dentre todas as modificações, esta é a que mais tem atraído atenção dos pesquisadores, pois através de métodos de preparação³⁷ (como troca iônica, impregnação, etc), as zeólitas se tornam materiais muito atrativos pela variação na força, quantidade e distribuição de sítios ácidos diferenciados. Além das modificações das

características ácido-base, muitas vezes essas zeólitas também passam a possuir características redox.

A literatura reporta algumas modificações interessantes. Ghesti *et al.*³⁸ investigaram a modificação de zeólitas USY com cério e observaram a formação de uma zeólita mais estabilizada. Shu *et al.*³⁹ também estudaram a presença de lantânio na zeólita BEA. A zeólita La/BEA, preparada pelo método de troca iônica, mostrou maior estabilidade e maior conversão para a produção de biodiesel do que a zeólita BEA pura. Os autores correlacionaram essa maior atividade ao aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted externos disponíveis aos reagentes.³⁹

Dentre essas zeólitas modificadas presentes na literatura, podem-se destacar trabalhos que contêm tungstênio suportado. Esse dado chama atenção, uma vez que o tungstênio na sua forma de óxido, por si só, apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis muito fortes, já bastante explorados na indústria e em reações catalisadas por ácidos.¹⁴ Dessa forma, a fusão das características desse óxido com as características das zeólitas torna-se muito atrativa.

Huang *et al.*⁴⁰ reportaram a preparação de séries de catalisadores do tipo $WO_3/Al_2O_3/HY$ para aplicação em reação de metátese entre o eteno e o 2-buteno. O trabalho sugere que a atividade desse catalisador está relacionada com espécies tetraedricamente coordenadas. Eles observaram que existe uma temperatura de calcinação específica onde ocorre a formação de espécies WO_4^{2-} . Além disso, com uma calcinação adicional, há a condensação dessas espécies formando clusters politungstato, que são menos ativos na reação de metátese. Já no estudo mostrado por Amin *et al.*⁴¹, catalisadores do tipo W/HZSM-5 contêm espécies de tungstênio octaedricamente coordenadas, as quais mostraram maior atividade na reação de conversão de metano em hidrocarbonetos maiores.

Diante dos dados observados na literatura e dos resultados encontrados, a modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio se apresenta como um campo atrativo para pesquisas, com a possibilidade de moldar as características ácidas das zeólitas para as mais diversas aplicações.

1.6 Sólidos Ácidos Baseados em Óxidos de Tungstênio

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos, os baseados em óxidos de metais de transição são objeto de grande interesse devido a suas diversas potencialidades em reações catalíticas^{42,43}, como a polimerização de etileno, dehidrogenação oxidativa de alcano, metátese de olefinas, redução catalítica seletiva de NO_x com NH₃, esterificação de álcoois, etc.

Alguns estudos têm se concentrado na estrutura e função desses materiais. Embora a alta atividade catalítica em algumas reações permaneça desconhecida, é de conhecimento geral que os sítios ativos são de natureza ácida. Em alguns casos, observa-se também o envolvimento desses metais de transição em ciclos redox.⁴²

Segundo Barton *et al.*⁴⁴, o grande desafio para se obter catalisadores com força ácida e densidade de sítios comparáveis ao ácido sulfúrico, haletos e oxi-haletos permanece o mesmo: a pequena diferença de eletronegatividade nas ligações metal-oxigênio quando comparadas a ligações metal-haleto, o que limita o alcance dessa força ácida. Nos catalisadores óxidos ácidos, os prótons balanceiam a carga negativa residual produzida pela substituição de um cátion com alta valência por um com baixa valência, ou pela presença de um ânion na superfície neutra do sólido. Em todos os casos, os catalisadores óxidos ácidos só serão efetivos quando esses cátions (geralmente penta e hexavalentes) interagirem com o suporte para formar estruturas que estabilizem os prótons responsáveis pela forte acidez de Brønsted nesses catalisadores.^{42, 44}

Segundo Herrera *et al.*⁴², o óxido de tungstênio é o que gera sítios ácidos de Brønsted mais fortes, tanto na forma agregada (ou *bulk*) quanto suportado. Porém, suas propriedades catalíticas são fortemente influenciadas pelas características do suporte, e sendo assim, vários estudos têm explorado a interação entre o suporte e o óxido de tungstênio.

O método de preparação, a natureza do suporte, o precursor utilizado, a temperatura de calcinação e outros parâmetros de síntese afetam diretamente a atividade dos óxidos de tungstênio suportados, uma vez que a dispersão das espécies WO_x é sensivelmente influenciada por esses parâmetros. Segundo Martín *et al.*⁴³, a geração dessas espécies depende fortemente da interação com o suporte, da fração da superfície coberta após a preparação, da presença de impurezas e agentes dopantes na superfície e também do grau de hidratação do suporte.

Os óxidos de tungstênio após serem suportados podem apresentar espécies superficiais isoladas (monotungstatos), espécies poliméricas (politungstatos), partículas cristalinas (WO_3), assim como formar compostos com o respectivo suporte (por exemplo, $Al_2(WO_4)_3$, $Zr(WO_4)_2$).⁴⁵

A estrutura molecular dessas espécies tem sido extensivamente explorada na literatura. Wachs *et al.*⁴⁵ sugerem que a estrutura molecular dos óxidos de tungstênio suportados pode ser determinada por espectroscopia Raman, uma vez que essa técnica tem a habilidade de diferenciar as espécies presentes na superfície dos suportes. Esse estudo mostrou que a banda na região entre 990 e 1020 cm^{-1} é característica de ligações W=O terminais de espécies WO_x , e que continuamente se desloca de 990 para 1020 cm^{-1} à medida que a concentração de espécies de óxido de tungstênio aumenta na superfície. Esse deslocamento da banda Raman está fortemente ligado ao aumento da razão politungstato/monotungstato. Segundo os autores, as espécies superficiais monotungstato

exibem uma vibração W=O em aproximadamente 990 - 1000 cm^{-1} , e as espécies politungstato possuem uma vibração W=O em aproximadamente 1020 cm^{-1} . Já as bandas relativas ao WO_3 cristalino começam a aparecer com uma grande concentração de óxido de tungstênio no suporte. López *et al.*⁴⁶ reportaram as principais bandas obtidas por essa técnica (Tabela 1) e verificaram mudanças estruturais após a impregnação do óxido de tungstênio no suporte.

Tabela 1. Bandas de FT-Raman relativas ao óxido de tungstênio suportado. Tabela adaptada da referência [46].

Espécies	Deslocamento Raman (cm^{-1})
WO_x	824, 1021
	1019
W=O terminal	990-1020
	1001-1004
Deformação W-O-W	275
Deformação W-O	720
Estiramento W-O	804 e 808
	274, 715, 807
WO_3	721, 810
	720, 807

A pesquisa realizada por Busca¹⁴ avalia que esse material apresenta acidez muito forte dos dois tipos, de Brønsted e de Lewis. O WO_3 puro e o WO_3 suportado em sílica

têm apresentado aplicação industrial como catalisadores ácidos, por exemplo, na hidratação direta do etileno para etanol em fase gasosa. Ainda segundo esse autor, muito interesse tem sido dado recentemente aos óxidos tungstados como catalisadores. Titânias tungstadas são investigadas principalmente em relação ao seu uso como componentes ativos de catalisadores de vanádio na redução catalítica reversível de NO_x pela amônia. A zircônia tungstada é muito estudada com relação a sua atividade na reação de isomerização do esqueleto parafínico. Zircônia anatase e tetragonal geram melhores catalisadores do que a zircônia rutilo e monoclínica. A presença de espécies tungstato em ambos suportes de titânia e zircônia provoca um aumento na força ácida de Lewis, o quase total desaparecimento dos ânions de superfície que atuam como sítios básicos, e o aparecimento de uma acidez de Brønsted muito forte.

Outra observação interessante citada por Busca¹⁴ trata dos íons tungstato com relação ao grau de hidratação do suporte. Os íons tungstato em óxidos iônicos sob condições secas e próximas da cobertura da monocamada são tetracoordenados com uma ligação curta $\text{W}=\text{O}$. Essa ligação é responsável por fortes bandas no IV e Raman em aproximadamente 1010 cm^{-1} . Esse é o caso, por exemplo, dos suportes WO_3/TiO_2 de catalisadores de vanádio, os quais contém aproximadamente 10% de WO_3 m/m e possuem área superficial de $70\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Na presença de água a situação muda drasticamente. Segundo Busca¹⁴, acredita-se que as espécies tungstato com acidez de Lewis possam reagir com a água e serem convertidas em suas formas hidratadas ou polimerizadas. Formas poliméricas de espécies tungstato são supostamente formadas em altas concentrações, como uma etapa intermediária antes da formação das partículas de WO_3 . A evidência da formação de espécies tungstadas poliméricas, a qual atribui-se maior atividade catalítica, é o deslocamento do máximo da banda da ligação $\text{W}=\text{O}$ no UV. Por fim, Busca complementa a discussão afirmando que a forte acidez de Brønsted de

óxidos tungstados está essencialmente relacionada à alta acidez das espécies de ácido tunguístico formadas, a qual pode ser influenciada por propriedades do suporte (como comportamento semicondutor ou isolante, dispersante ou não dispersante, etc). Essas características podem favorecer a geração de centros protônicos por redução.¹⁴

1.7 Aplicações

1.7.1 Produção de Biodiesel – Reações de Esterificação e o Uso de Catalisadores Heterogêneos Ácidos

A maior parte da energia consumida no mundo é vinda de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Entretanto, essas fontes de energia são limitadas, e, num futuro próximo, estima-se que serão extintas. Por essa razão, a busca por fontes alternativas e renováveis de energia (como por exemplo, energia nuclear, geotérmica, solar, eólica, etc) é de vital importância.

A produção de combustíveis alternativos tem o potencial de amenizar algumas preocupações com relação à poluição do ar, aquecimento global e outros problemas relacionados à melhoria e a sustentabilidade do meio ambiente, além de trazer soluções para alguns problemas de cunho social como a geração de empregos e a diminuição da desigualdade social. Essas razões, considerações econômicas, sociais e ambientais, tornaram a produção de combustíveis advindos de fontes renováveis muito vantajosa.^{46, 47}

O biodiesel, um combustível renovável, tem recebido atenção particular porque pode ser preparado a partir de uma grande variedade de óleos vegetais e gorduras animais, e além disso, pode ser prontamente usado em motores a diesel.^{46,47} Devido ao aumento do preço do petróleo e de preocupações ambientais com relação a poluição, causada principalmente pelos altos níveis de emissão de gases, o estudo da produção de

biodiesel se tornou uma área de grande interesse e vem chamando a atenção dos pesquisadores.⁷

Usualmente o biodiesel é produzido por um processo de transesterificação. Esse processo (Figura 8) ocorre essencialmente pela mistura de um éster carboxílico e um álcool (processo também conhecido como alcoólise). Na presença de um catalisador (ácido ou básico), o equilíbrio da reação é consideravelmente deslocado. Para atingir maiores rendimentos do éster, um excesso de álcool é geralmente usado.⁴⁹

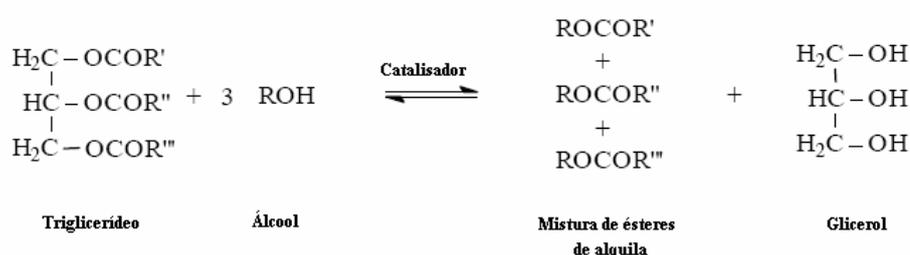


Figura 8. Transesterificação de óleos vegetais.⁴⁹

O óleo vegetal usado para produção de biodiesel tem grande influência no produto final obtido. Óleos com características ácidas possuem cerca de 3 a 40% de ácidos graxos livres (AGL's). Quando essa quantidade excede 0,5%, esses AGL's reagem com catalisadores básicos formando sabão, que desativa os catalisadores e dificulta a separação do biodiesel.⁴⁸

Vários tipos de catalisadores homogêneos são utilizados na produção de biodiesel (catalisadores básicos, como hidróxido de sódio ou potássio; catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico), além de resinas de troca iônica; lipases e fluidos supercríticos.⁷ Usualmente, esses combustíveis vêm sendo sintetizados usando catalisadores homogêneos básicos, porque a reação com catalisadores ácidos é muito lenta. Esses catalisadores apresentam alta performance, produzindo biodiesel de alta qualidade. Entretanto, os óleos de baixa qualidade, que apresentam uma grande quantidade de AGL's (como óleos usados de fritura, por exemplo), não podem ser efetivamente

convertidos em biodiesel e formam sabão, causando os problemas mencionados anteriormente.⁴⁷ Diante disso, a vantagem dos catalisadores ácidos é que podem promover, simultaneamente, as reações de esterificação e transesterificação.

Alguns catalisadores sólidos ácidos vêm sendo testados nessas reações e apresentam altos rendimentos, como zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$), óxido de estanho sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$), alumina fosfatada ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Al}_2\text{O}_3$), ácido sulfônico suportado em sílica mesoporosa (SBA-15- SO_3H -P123), zeólitas e outros óxidos metálicos (como por exemplo, o óxido de estanho).⁴⁶⁻⁵⁰

A atividade catalítica dos catalisadores sólidos ácidos para produção de biodiesel está intimamente relacionada à área superficial, tamanho de poro, volume de poro e concentração de sítios ativos. Além disso, o precursor desses sítios e sua localização são fatores essenciais para a performance do catalisador.⁵⁰

1.7.2 Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – Extração em Fase Sólida.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) compreendem uma classe de compostos tóxicos, formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos, considerados como poluentes de alta periculosidade. A presença desses compostos no solo, água ou ar pode estar relacionada com uma série de fontes naturais e antropogênicas. Geralmente esses compostos são formados pela combustão incompleta de matéria orgânica, ou pela contaminação direta de áreas próximas a indústrias químicas e refinarias de petróleo, as quais contenham HPA's em seus rejeitos químicos.⁵¹⁻⁵⁹

No Brasil, a contaminação advinda da indústria petroquímica é tão grande quanto a advinda de fontes pirolíticas (queima de combustíveis fósseis, lixo, carvão, etc) devido à intensa extração de óleo cru e à produção de gasolina e diesel nas refinarias. Além

dessas fontes, há o registro de vazamentos desses compostos na natureza, o que resulta em emissões consideráveis de HPA's nos ambientes aquáticos. Uma avaliação recente identificou as principais fontes de emissão desses compostos no Brasil, e mostrou que a massa total de HPA's emitida é maior que 7300 t/ano.⁶⁰

A análise química de HPA's é de grande importância ambiental, uma vez que vários desses compostos ocasionam uma série de efeitos tóxicos para os seres humanos, causando desordens fisiológicas, genéticas e cancerígenas.^{51,56} A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* – EPA) listou 16 HPA's (Figura 9) como poluentes prioritários, e estes são: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno(1,2,3-*cd*)pireno, benzo(*g,h,i*)perileno e dibenzo(*a,h*)antraceno. Dentre estes, o benzo[a]pireno (B[a]P) é um dos HPA's mais carcinogênicos da lista reportada pela EPA, e o estudo restrito de sua concentração é geralmente usado como medida de risco.⁶¹⁻⁶⁵

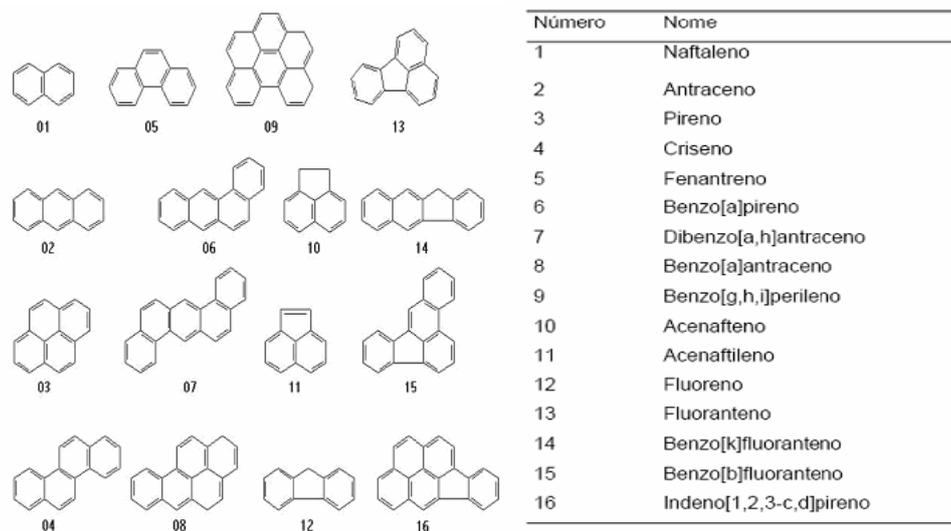


Figura 9. Lista dos 16 HPA's avaliados pela EPA.⁶⁶

Estudos toxicológicos recentes atribuem uma significativa porção da atividade biológica dos HPA's em amostras contaminadas pela presença de moléculas de alta massa molecular, i.e., maior $\geq 300 \text{ g mol}^{-1}$. O primeiro grupo desses HPA's de alta massa molecular foi identificado em amostras de combustão com alto conteúdo de HPA's, como negro de fumo^{67,68}, carvão^{69,70}, material particulado no ar^{57,71}, sedimentos⁵² e solo⁵².

Embora haja uma série de estudos relacionados com a identificação e quantificação de compostos HPA's, apenas um limitado número de estudos tem sido reportados com relação à quantificação individual dos 16 HPA's listados pela EPA e dos isômeros de alta massa molecular⁷². A maioria dos estudos reportados tem sido capaz de fazer apenas uma tentativa na identificação de isômeros individuais, ou tem reportado concentrações em termos da fração total composta de vários isômeros. Como as propriedades carcinogênicas dos HPA's (tanto os 16 listados pela EPA quanto os de alta massa molecular) são diferentes, é de suma importância a determinação dos isômeros mais tóxicos, mesmo se estes estiverem presentes em baixas concentrações. A partir dessa identificação precisa, torna-se possível o planejamento de estratégias capazes de remover, ou até mesmo degradar esses compostos tóxicos em áreas contaminadas.

A necessidade da identificação precisa desses isômeros é verificada por descobertas recentes que mostram que alguns HPA's de alta massa molecular podem exibir propriedades carcinogênicas muito severas. Um exemplo crucial é o composto dibenzo[*a,l*]pireno (DB[*a,l*]P). Este composto é o agente carcinogênico mais potente identificado até o momento⁷³⁻⁷⁵. Seu potencial carcinogênico é aproximadamente 100 vezes maior do que o B[*a*]P. Existe uma série de outros isômeros do dibenzopireno – incluindo dibenzo[*a,e*]pireno (DB[*a,e*]P), dibenzo[*a,h*]pireno (DB[*a,h*]P), dibenzo[*a,l*]pireno (DB[*a,l*]P), dibenzo[*e,l*]pireno (DB[*e,l*]P) e nafto[2,3-*a*]pireno (N[2,3-*a*]P) – os quais são também carcinogênicos, mas não com a mesma intensidade do DB[*a,l*]P. Dessa forma, a

identificação precisa deste composto em amostras do meio ambiente se torna de alta relevância, mesmo se a concentração dos outros isômeros estiverem presentes em concentrações de 10 a 100 vezes maior. Embora ele seja encontrado em baixíssimos níveis de detecção, seu grande potencial de bioacumulação nos seres vivos demonstra a extrema importância de sua análise. Apesar do DB[a,l]P ser o HPA de maior potencial carcinogênico conhecido para o homem, existem apenas dados limitados sobre sua formação, identificação e presença no meio ambiente.

Infelizmente, as metodologias atuais de análise não podem contornar o desafio de analisar especificamente os HPA's e seus isômeros estruturais a baixos níveis de concentração em amostras reais. A abordagem clássica segue a seqüência de coleta da amostra, extração do HPA e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A absorção na região do UV e detecção por fluorescência em temperatura ambiente são amplamente usadas em HPLC, mas a especificidade destes detectores é modesta. Considerando-se que a identificação dos HPA's é somente baseada em tempos de retenção, a identificação precisa requer uma completa resolução cromatográfica dos componentes da amostra.

Quando a técnica de HPLC é aplicada a amostras desconhecidas, a EPA recomenda que uma técnica analítica de suporte – como cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-EM) – seja aplicada para verificar a identificação do composto, e para checar a pureza das frações do HPLC.⁷⁵ Os principais problemas que confrontam os métodos cromatográficos se relacionam com os relativos baixos níveis de concentração e o grande número de isômeros de HPA's que apresentam tempos de retenção similares, e possivelmente com padrões de fragmentação idênticos.

Nesse sentido, uma técnica que tem chamado muito a atenção para o pré-tratamento de amostras contendo HPA's é a extração em fase sólida. A extração em fase

sólida é uma técnica que envolve a passagem de uma amostra líquida em um material adsorvente. Tanto o analito quanto os demais interferentes contidos na amostra ficam retidos nesse material através de diferentes mecanismos. Após a pré-concentração do analito, o mesmo é eluído em uma pequena quantidade de solvente, o qual contém o analito concentrado. No caso de interferentes, a extração em fase sólida é usada para “limpar” a amostra.⁷⁶

Vários materiais tem sido usados com êxito para a extração em fase sólida de HPA's, como partículas de octadecil-silica⁷⁶⁻⁷⁸, polímeros^{79,80}, fibras de grafite⁸¹, nanotubos de carbono⁸² e nanopartículas de ouro⁸³, etc. Usualmente, após a extração em fase sólida são empregadas técnicas cromatográficas. Entretanto, um outro método singular tem sido usado com muita precisão para a identificação desses HPA's: a espectroscopia Shpol'skii. A simplicidade do procedimento experimental, o curto tempo de análise, a seletividade e os excelentes resultados analíticos alcançados demonstram as numerosas vantagens do uso dessa técnica.⁷⁷

O termo matriz Shpol'skii se refere a uma solução diluída de uma molécula hóspede (no caso, o HPA) em um solvente hospedeiro (usualmente um n-alcano) onde o solvente é congelado a 77 K ou a temperaturas abaixo desse valor em uma matriz ordenada policristalina. Se as dimensões do analito e do solvente forem compatíveis em termos de tamanho, o HPA irá ocupar um pequeno número de sítios cristalográficos (idealmente apenas um) na matriz hospedeira. Esse isolamento na matriz das moléculas hóspedes reduz o alargamento de banda não-homogênea, a qual resulta em espectros de excitação e emissão resolvidos (fluorescência e fosforescência) com larguras de linhas bem estreitas.^{77, 84}

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é estudar a modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicação em catálise (como catalisadores na reação de esterificação do ácido oléico) e em adsorção (como materiais para extração em fase sólida de HPA's). Para tanto, o estudo visa a investigação da influência do óxido na acidez e nas demais propriedades químicas e físicas desses materiais.

1.8.2 Objetivos Específicos

Para estudar a modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio, alguns parâmetros foram avaliados, como, por exemplo, as estruturas zeolíticas, os métodos de preparação, o precursor utilizado, etc.

Os objetivos específicos podem ser listados a seguir.

- Investigar a modificação das zeólitas ZSM-5, USY e BEA com trióxido de tungstênio.
- Avaliar o uso de um precursor alternativo, o ácido tunguístico na preparação dos catalisadores via impregnação aquosa.
- Avaliar o método de impregnação aquosa do WO_3 nas zeólitas ZSM-5, USY e BEA e fazer estudos de acidez.
- Estudar características ácidas da peneira molecular mesoporosa Si- MCM-41 aplicando o método Cal-Ad.
- Caracterizar os materiais preparados por técnicas variadas (DRX, FTIR, etc) com o objetivo de avaliar as modificações estruturais e ácidas provocadas pela presença do óxido nas zeólitas estudadas.

- Aplicar os catalisadores modificados com WO_3 na reação de esterificação do ácido oléico, cujo caráter ácido do catalisador é um parâmetro essencial para o aumento da atividade e da seletividade da mesma.
- Aplicar os materiais zeolíticos e a Si-MCM-41 aqui estudados na extração em fase sólida de HPA's, e estudar as características e propriedades dos materiais envolvidas no processo de adsorção (como, por exemplo, acidez, hidrofobicidade, estrutura e rede de canais, etc).

capítulo

2

Parte Experimental

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Reagentes

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- Tungstato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 99%, da Aldrich;
- Ácido clorídrico concentrado (HCl) 37%, da VETEC;
- Zeólita NH_4USY (CBV500) da Zeolyst;
- Zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (CBV5524G) da Zeolyst;
- Zeólita NH_4BEA (CP814E) da Zeolyst;
- Hidróxido de amônio (NH_4OH), solução 30% da Vetec;
- Cloreto de cetiltrimetilamônio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$), solução 25% da Sigma-Aldrich;
- Ortossilicato de etila ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \geq 98\%$ da Sigma-Aldrich);
- Nitrato de prata (AgNO_3) da Fluka;
- Água quartex e água deionizada;
- Silício elementar (Si) da Fluka AG;
- Brometo de potássio (KBr) da Merck;
- Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) $\geq 99,5\%$ da Vetec;
- Pentóxido de fósforo (P_2O_5) $\geq 98\%$, Merck;
- Hidreto de cálcio (CaH_2) $\geq 98\%$, Merck;
- Cicloexano (C_6H_{12}) $\geq 99\%$ da Vetec;
- Peneira molecular 3A da Aldrich;
- Ácido oléico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$) da Vetec;
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) $\geq 99,8\%$ da Vetec;
- Cloreto de sódio (NaCl) $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Sulfato de magnésio (MgSO_4) anidro, Vetec;

- Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) $\geq 99,9$ % da JT Baker;
- Hidrogênio (H_2) $\geq 99,999$ %, White Martins;
- Ar sintético $\geq 99,999$ %, White Martins;
- Hélio (He) $\geq 99,999$ %, White Martins;
- Nitrogênio (N_2) $\geq 99,999$ %, White Martins;
- Metanol (CH_3OH), grau de pureza HPLC da Fisher Scientific;
- n-Octano (C_8H_{18}) da Acros Organics;
- Água nanopura, do sistema de água NANOpure Infinity System.
- Mistura padrão de HPA's (AccuStandard PAH mixture), produto M-610^a, usado como padrão dos 16 EPA-HPA's;
- Padrões de HPA's, que foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com o maior grau de pureza disponível ($> 98\%$), usados sem purificação adicional.

2.2 Preparação dos materiais

A imobilização do trióxido de tungstênio foi estudada pelo método de impregnação aquosa. Nessa sessão serão mostradas as metodologias experimentais utilizadas para a síntese dos materiais sólidos ácidos modificados com trióxido de tungstênio e para a síntese da MCM-41.

2.2.1 Síntese do Ácido Tunguístico

O ácido tunguístico de fórmula geral $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi escolhido como precursor para a preparação dos catalisadores pelo método de impregnação. Sua síntese foi realizada seguindo o procedimento de Freedman⁸⁵ (recentemente revisado por Nogueira⁸⁶), o qual envolve o tratamento ácido do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com HCl 6 mol L^{-1} . Após 4 h de reação, o

produto foi filtrado e lavado com HCl 0,1 mol L⁻¹ e água destilada. O produto foi então seco a temperatura ambiente.

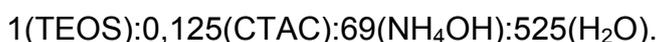
2.2.2 Preparação das Zeólitas Modificadas

O método de impregnação envolve a adição de uma solução aquosa com quantidade pré-determinada do precursor (WO₃.2H₂O) no suporte escolhido. As zeólitas USY, ZSM-5 e BEA em sua forma amoniacal foram previamente calcinadas a 550 °C por 8 h para gerar HUSY, HZSM-5 e HBEA.

A mistura foi então vigorosamente agitada a aproximadamente 80 °C, até a completa evaporação da água, gerando assim os catalisadores sólidos desejados, em concentrações que variaram de 1,8 a 20,5 wt% de WO₃. Após a síntese, os materiais foram calcinados em um forno mufla (modelo 3P-S, EDG Equipments) a 550 °C por 8 h.

2.2.3 Preparação da Si-MCM-41

O material mesoporoso foi sintetizado usando o procedimento de co-precipitação, exatamente como reportado previamente.⁸⁷ Em um balão de fundo redondo de três bocas, 510 mL of NH₄OH foram misturados com 675 mL de água Quartex. A essa mistura, 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) foram adicionados sob condições brandas (30-35 °C) e constante agitação. Após alguns minutos, 25 mL de ortossilicato de etila (TEOS) foram adicionados gota a gota. Após 2 h de reação, o produto resultante foi filtrado e lavado com água Quartex até a ausência total de íons cloreto. Para tanto, testes regulares com nitrato de prata foram realizados com a água de lavagem do sólido para garantir a ausência desses íons. O material foi então seco e calcinado a 550 °C por 5 h em um forno mufla. A razão molar dos constituintes usados na síntese da Si-MCM-41 foi:



2.3 Caracterização

Os materiais preparados pelo método de impregnação foram submetidos a estudos de DRX, FRX/EDX, FTIR, FT-Raman, RMN no estado sólido. A acidez dos materiais foi estudada utilizando o experimento de adsorção gasosa de piridina. Os catalisadores foram então caracterizados por uma simulação de TPD de piridina usando TG-DTA, onde foi feita a quantificação total dos sítios ácidos, e a identificação desses sítios foi realizada por FTIR. Uma análise adicional usando MAS-RMN de ^{27}Al no estado sólido foi realizada com os catalisadores WO_3/USY . A Si-MCM-41 foi caracterizada pelos métodos acima citados, e adicionalmente pelo método Cal-Ad.

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram coletados a 2° min^{-1} usando um difratômetro Brüker D8 FOCUS com radiação Cu-K α a 40 kV e 20 mA, na faixa de 2θ , entre 2 e 90° .

Antes dos experimentos, as amostras contendo a zeólita USY foram misturadas com silício elementar (15 wt%), usado como padrão externo (reflexão [111]). Esse procedimento permite a normalização dos difratogramas com relação à posição e intensidade dos picos principais. A Equação 1 foi usada para avaliar quantitativamente a cristalinidade ($C\%$) dos materiais usando as intensidades dos picos em $2\theta = 10,3; 12,1; 15,9; 18,9; 20,6; 23,9; 27,3; 31,1; 31,7$ e $34,4^\circ$; as quais estão relacionadas as reflexões nos planos [220], [311], [331], [511]/[333], [440], [533], [642], [660]/[822], [555]/[751] e [664], respectivamente.¹² Os tamanhos de cela unitária (a) foram determinados pela média dos valores obtidos usando as reflexões [440], [533], [642] e [555] na Equação 2:¹²

$$C_{\%} = \frac{[\text{intensidade da amostra}]}{[\text{intensidade do padrão}]} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$a = [(d_{hkl})^2(h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad \text{(Equação 2)}$$

onde $d_{hkl} = (\lambda/2 \sin \theta)$ em Å (Lei de Bragg).

2.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos usando um instrumento EDX 720 da Shimadzu com fonte de raios X de ródio. Os espectros foram coletados em condições de vácuo (< 45 Pa) usando duas varreduras de 50 e 15 kV, as quais determinam as regiões dos elementos do Ti-U e do Na-Sc, respectivamente. A quantidade de tungstênio foi determinada pela comparação com padrões fundamentais (método quali-quantitativo).

2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram coletados em um espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific) usando 256 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. As pastilhas foram preparadas com uma razão 1:200 (KBr:amostra) para a análise estrutural dos catalisadores, e com uma razão 1:100 (KBr:amostra) para a análise qualitativa dos sítios ácidos após a adsorção gasosa de piridina (identificação de sítios de Brønsted, Lewis ou ligação hidrogênio), devido a alta absorvidade molar das zeólitas em relação à banda da piridina adsorvida.

O experimento de espectroscopia de FTIR com reflectância difusa (DRIFTS) realizado com a amostra de Si-MCM-41 foi feito em um espectrômetro Bruker Equinox 55, equipado com um detector DTGS. O experimento foi conduzido usando um acessório de reflectância difusa da HARRICK (The Praying Mantis™) e uma câmara de alta temperatura com janelas de KBr. A amostra foi desidratada a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h sob vácuo e

então resfriada a temperatura ambiente. O espectro foi adquirido como absorvância contra um espelho de alinhamento (256 varreduras com 4 cm^{-1} de resolução).

2.3.4 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)

Os espectros de Raman foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55 da marca Bruker na temperatura ambiente (aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). As amostras puras foram irradiadas com laser (Nd:YAG), com excitação no comprimento de onda de 1064 nm e potência de 250 mV . O sinal foi gerado por um detector de Ge resfriado com N_2 líquido. Os espectros foram adquiridos com 4 cm^{-1} de resolução após 128 varreduras.

2.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de ^{29}Si e ^{27}Al (MAS-RMN)

Os experimentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido foram realizados com rotação no ângulo mágico (MAS) em um espectrômetro Mercury Plus de $7,05\text{ T}$ da Varian, equipado com uma sonda de 7 mm em rotores de zircônia. Os espectros de MAS-RMN do ^{29}Si foram obtidos em uma velocidade de 3 kHz , com duração de pulso de $5,5\text{ }\mu\text{s}$ (90°), com um intervalo entre pulsos de 20 s e 500 aquisições. Tomou-se como referência o espectro da Caulinita. Os espectros de ^{27}Al foram obtidos numa velocidade de 6 kHz , com duração de pulso de $6,2\text{ }\mu\text{s}$, com intervalo entre pulsos de 20 s e 500 aquisições. Para o alumínio, tomou-se como referência o complexo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

A fim de se obter melhores resultados nas análises, os dados de MAS-RMN foram deconvoluídos utilizando um ajuste matemático de função Gaussiana. Após a deconvolução dos picos, a Equação 4 foi utilizada para calcular a razão Si/Al da rede:

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0,25n[I_{Si(nAl)}]} \quad \text{Equação 4}$$

onde I_n denota a área do pico do RMN correspondente ao ambiente químico $Si(nAl)$.⁸⁸

2.3.6 Experimento de Adsorção Gasosa de Piridina

A adsorção de piridina (Py) em fase gasosa foi realizada para todos os catalisadores previamente calcinados de forma simultânea. Cadinhos de platina contendo as amostras (aproximadamente 20 mg) foram colocados em um prato de porcelana, que foi então inserido em um reator de vidro, adaptado a um forno tubular (Modelo F21135, Termolyne), como mostra a Figura 10.

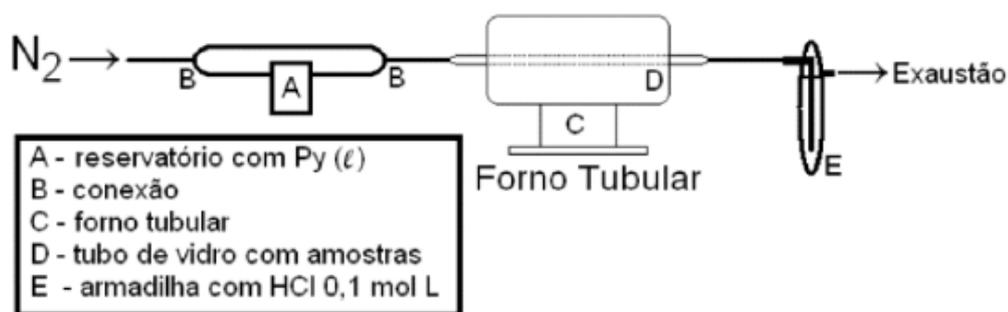


Figura 10. Representação esquemática do aparato experimental usado na adsorção gasosa de piridina.

Seguindo o procedimento, os catalisadores passaram por um processo de desidratação em N_2 seco (100 ml min^{-1}) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, e em seguida foram resfriados a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Mantendo essa temperatura e dando seguimento ao processo, foi permitida a passagem da piridina gasosa diluída em N_2 pelas amostras por mais 1 h, a fim de mapear a quantidade total de sítios ácidos presentes nos catalisadores. Após a adsorção da

piridina, a temperatura foi mantida a 100 °C com o fluxo de N₂ por mais 1 h, para remover o excesso de piridina que estava fisicamente adsorvida na superfície.

Após esse experimento, as amostras foram analisadas por FTIR para identificação do tipo de sítio ácido presente (Brønsted, Lewis ou ligação de hidrogênio), e por análise térmica (TG/DTG/DTA), para a quantificação da piridina total adsorvida. As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um equipamento 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments), da temperatura ambiente a 1000 °C (10 °C min⁻¹) usando ar sintético (99,999%) ou N₂ (99,999%) como gás de purga (100 mL min⁻¹).

2.3.7 Método Cal-Ad

No início dos anos 90, Drago⁸⁹ desenvolveu um método calorimétrico baseado nos calores de interação liberados a partir da adsorção líquida de moléculas básicas em catalisadores sólidos ácidos (método Cal-Ad). Esse método é baseado na combinação de dois experimentos independentes: medidas de adsorção líquida e titulação calorimétrica. A combinação dos dados torna possível a determinação do número (n), constante de equilíbrio (K) e entalpia (ΔH) de cada tipo diferente de sítio ácido presente no catalisador sólido.

Para a adsorção líquida de piridina, um tratamento prévio dos reagentes é necessário. A piridina (Py) foi destilada sobre CaH₂ e o cicloexano sobre P₂O₅. Após a destilação ambos os solventes foram armazenados sobre peneira molecular 3A (ativada a 300 °C por 4 h). Em seguida, uma curva analítica foi construída usando um espectrofotômetro UV-VIS da Beckman (modelo DU 650) e cubetas de quartzo (caminho ótico igual a 1 cm) utilizando as soluções de piridina em cicloexano. A curva foi construída com a absorvância singular da piridina em 251 nm. Após a construção da curva, o experimento pôde ser iniciado.

A amostra foi submetida a um processo de ativação a 200 °C, sob vácuo por 4 h, em um reator de vidro construído no laboratório. Detalhes do reator estão esquematizados na Figura 11. Após esse tempo, o reator foi resfriado sob vácuo até a temperatura ambiente, fechado e manipulado em uma câmara seca sob atmosfera inerte (N₂), onde a amostra foi pesada e transferida para o balão de fundo redondo até o início do experimento.

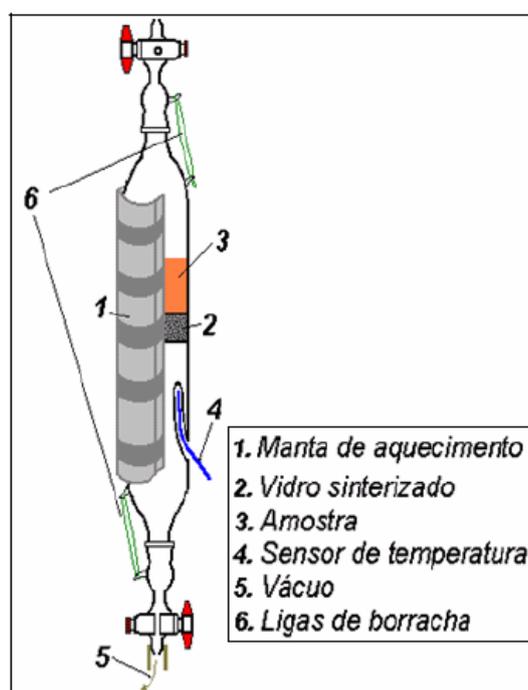


Figura 11. Esquema do reator de vidro construído no laboratório.

Nessa câmara inerte, 0,50 g da MCM-41 e 50 mL do cicloexano anidro foram adicionados a um balão fechado de fundo redondo de três bocas. Após adaptar o balão à bureta automática (Metrohm, modelo 665 Dosimat), uma solução 0,1 mol L⁻¹ de piridina em cicloexano foi adicionada ao sistema da bureta automática, e pequenas adições variando de 0,05 a 0,5 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ foram feitas. A cada adição o sistema era agitado durante 3 min e depois deixado em repouso por mais 3 min. Passado esse tempo, uma alíquota de 0,5 mL era retirada do sobrenadante com uma seringa de 1 mL e fazia-se a leitura em 251 nm. Para manter o volume do sistema constante adicionava-se

0,5 mL de cicloexano anidro à suspensão. A Figura 12 ilustra o sistema de adsorção utilizado.



Figura 12. Sistema de adsorção líquida de piridina.

Com posse dos dados de absorvância e da curva analítica, pôde-se calcular a concentração de piridina em solução em cada ponto no equilíbrio e, conseqüentemente, a quantidade de piridina adsorvida pela Si-MCM-41.

As titulações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro isoperibol modificado (Modelo 4300, Calorimetry Sciences Corporation). Em uma câmara inerte contendo N_2 , 50 mL de cicloexano anidro foi adicionado a um Dewar de 100 mL contendo 0,50 g de amostra seca. Após a estabilização do banho de água do calorímetro a 26,0000 °C, a reação entre a piridina e o sólido ácido foi realizada através de adições controladas de base à solução. Após cada adição, os calores eram medidos. Intervalos entre cada

medida foram pré-estabelecidos para assegurar que o equilíbrio fosse alcançado antes da próxima adição. O calor resultante da adição da piridina diluída ao solvente puro é negligenciável.

2.3.8 Espectroscopia Shpol'skii

2.3.8.1 Instrumentação

A instrumentação para o sistema nomeado “Espectroscopia Shpol'skii por Excitação com Laser e Resolução Temporal” (*Laser Excited Time Resolved Shpol'skii Spectroscopy* – LETRSS) está mostrada na Figura 13. A maior diferença desse sistema para um sistema previamente reportado^{90,91} é a integração de um “*shutter*” mecânico para facilitar a aquisição dos espectros de fluorescência e a aquisição do tempo de vida (*lifetime*).

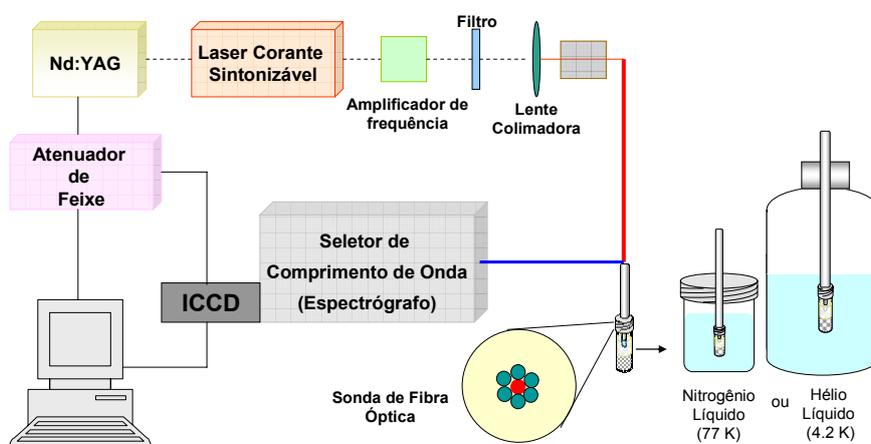


Figura 13. Representação simplificada da instrumentação para LETRSS.⁹⁰

As complicações da metodologia tradicional para medidas a 77 e 4,2K são evitadas com o uso de uma sonda de fibra ótica bifurcada que fornece a luz de excitação diretamente na matriz congelada (Figura 14).

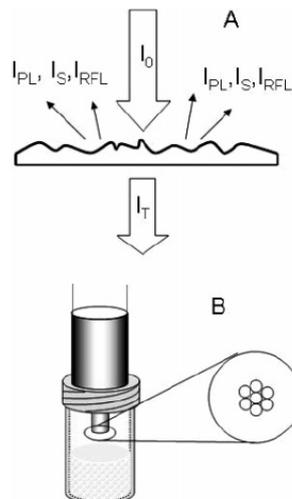


Figura 14. (A) Representação do fenômeno óptico que ocorre na superfície irradiada na matriz congelada, onde I_0 é a radiação incidente; I_T é a radiação transmitida; I_S é a radiação dispersa; I_{PL} é fotoluminescência (fluorescência e/ou fosforescência) e I_{RFL} é a radiação refletida. (B) Diagrama esquemático da ponta da sonda de fibra óptica.⁹¹

Essa abordagem possui a simplicidade de mergulhar a amostra no líquido criogênico para um rápido e reprodutivo congelamento, eliminando todas as interfaces que possam dissipar a luz excitante no interior do sistema de detecção, e que também elimina a necessidade de um Dewar e/ou criostato de hélio.

Outra significativa contribuição foi a introdução de uma nova instrumentação para coletar com eficiência formatos de dados multidimensionais durante o tempo de vida dos decaimentos das emissões de fluorescência (nanossegundos a microssegundos) e fosforescência (milissegundos a segundos). Esse instrumento tem como vantagem a total dimensionalidade da espectroscopia por luminescência, combinando informações espectrais e informações de tempo de vida em formatos multidimensionais conhecidos como “matrizes de tempo de comprimento de onda” (*wavelength time matrixe – WTM*) e “matrizes de excitação-emissão com resolução temporal” (*time-resolved excitation emission matrices – TREEM*). Os dados brutos obtidos nesses formatos fornecem pelo

menos cinco parâmetros qualitativos para a determinação de um dado composto, sendo eles: comprimento de onda de excitação, comprimentos de onda de fluorescência e fosforescência e duas medidas de tempo de vida - fluorescência e fosforescência. A matriz WTM está relacionada à pureza espectral do pico para determinação seletiva e acurada de PAH alvos. A matriz TREEM fornece a oportunidade ao analista de selecionar a melhor janela de tempo para uma mínima (ou nenhuma) sobreposição em matrizes altamente complexas.^{90, 91}

2.3.8.2 *Aquisição dos Espectros*

Espectros de fluorescência a 4,2 K foram coletados alinhando a grade do espectrógrafo ao comprimento de onda da faixa espectral de interesse. Para cada posição da grade, o espectrógrafo cobria uma faixa espectral de 40 nm. Se a faixa espectral de interesse fosse mais larga, o espectrógrafo era alinhado novamente para o comprimento de onda central do novo espectro, e o processo era repetido novamente.

Os espectros eram coletados usando um intervalo mínimo de 5 ns, o qual era suficiente para evitar a necessidade de considerar a convolução do pulso com o sinal analítico. O intervalo de tempo para todas as medidas foi 1000 ns. Esse valor foi suficiente para coletar a maior parte das emissões fluorescentes dos HPA's e ainda assim evitar ruídos instrumentais. Cada espectro corresponde a 100 pulsos do laser. A resolução limitada para os espectros de excitação coletados foi ditada pela taxa mínima de varreduras do laser, ou seja, 0,1 nm/ ponto. A melhor resolução para os espectros de fluorescência foi ditada pela resolução limitada do sistema espectrógrafo/ICCD, que corresponde a 0,32 - 0,40 nm.⁹²

2.3.8.3 Aquisição do Tempo de Vida (Lifetime)

Os tempos de meia vida de fluorescência foram medidos via o procedimento WTM, o qual consiste em três etapas: (a) aquisição WTM de brancos da amostra e do background; (b) subtração da curva de decaimento do branco pela curva de decaimento do comprimento de onda máximo de emissão de cada HPA's; e (c) ajuste dos dados do branco corrigido ao decaimento exponencial individual de cada HPA. Nos casos onde a composição de amostra era desconhecida, e onde a aquisição de um branco corrigido era impossível, o decaimento da fluorescência na base do pico de interesse foi usado como branco para subtração no comprimento de onda alvo.

Todas as aquisições do tempo de vida de fluorescência foram coletados usando um intervalo mínimo de 5 ns. Esse intervalo era suficiente para evitar a necessidade de considerar a convolução do pulso com o sinal analítico. A precisão desse procedimento foi confirmada previamente. O software Origin (versão 7.5, Micronal Software) foi usado para fazer os ajustes matemáticos usados para as curvas de decaimento de fluorescência. Os tempos de vida foram obtidos a partir das curvas de decaimento ajustadas com a equação $y = y_0 + A_1 e^{-x-x_0 t}$, onde x_0 e y_0 foram considerados iguais a 0.⁹²

2.3.9 Análise por HPLC

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) foram analisados usando um sistema de cromatografia líquida acoplado a um computador – HPLC da Hitachi equipado com os seguintes componentes básicos: uma bomba (L-7100), um detector de UV (L-7400), um detector de fluorescência (L-7485) e um degaseificador em linha (L-761). A separação foi realizada em uma coluna Supelco Supelcosil TM LC-PAH com as seguintes características: 15 cm de comprimento, 4 mm de diâmetro e 5 µm de tamanho de partícula médio. Os brancos laboratoriais foram testados em conjunção com cada série de

amostras usando condições idênticas de vidrarias, equipamento, solventes e análise para assegurar a ausência de contaminação interferente.

A separação cromatográfica dos EPA-HPA's foi primeiramente monitorada via espectroscopia de absorção no UV-VIS. Uma resolução satisfatória dos 16 HPA's foi alcançada com uma fase móvel gradiente de metanol / água. Os parâmetros e condições de análise incluíram $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ de razão de fluxo, eluição isocrática com 60/40 metanol/água por 5 min e então um gradiente linear para 99% de metanol por 20 min. O tempo de separação total foi aproximadamente 50 min. Todas as injeções de amostras foram mantidas constantes a $20 \mu\text{L}$ usando um volume fixo de injeção. Figuras analíticas de mérito (*analytical figures of merit* – AFOM) no modo de detecção de fluorescência foram obtidas usando os seguintes comprimentos de onda (excitação/emissão) programados de acordo com os seguintes tempos de retenção: 0 min, 240/330 nm; 11 min, 234/320 nm; 16,5 min, 252/320 nm; 18 min, 252/370 nm; 20,5 min, 252/402 nm; 22,5 min, 252/402 nm; 23,6 min, 238/398 nm; 26,0 min, 278/395 nm; 31 min, 268/398 nm; 39 min, 304/421 nm; 45 min, 300/466 nm e 50 min, 300/466 nm. Em casos onde a eluição contínua de HPA's era muito rápida para a otimização individual do comprimento de onda, os comprimentos de onda selecionados corresponderam a uma relação entre os comprimentos de onda máximos de excitação/emissão dos HPA's contínuos. Os outros HPA's foram detectados em seus comprimentos de onda máximos de excitação/emissão. O acenaftileno foi o único HPA que não apresentou fluorescência a temperatura ambiente sob as condições experimentais desse estudo. Sua determinação via absorção no UV-VIS não foi realizada.

2.3.10 Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio (ASAP)

Áreas superficiais, tamanhos de poro e volume de poros foram medidos por isothermas de adsorção/dessorção a $-196,14 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um equipamento ASAP 2020C da

Micromeritics. Cada amostra (cerca de 0,3 g) foi seca *overnight* a 200 °C por 4 h e a 100 °C por 18 h sob vácuo, antes do experimento de adsorção/dessorção. As propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados foram obtidas a partir das isotermas, usando equações convencionais BET, BJH e t-plot disponíveis no software da Micromeritics.

2.4 Aplicação em Catálise – Reações de Esterificação

Para avaliar a atividade dos catalisadores, um teste catalítico foi realizado utilizando a esterificação do ácido oléico como reação modelo. Com os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação, as reações foram realizadas com ácido oléico e etanol numa razão molar de 1:6 (óleo:álcool) e 10% de catalisador. Após ativação em mufla (300 °C/ 4 h), os catalisadores receberam a adição do ácido oléico, e após o resfriamento a adição do etanol.

As reações foram realizadas em um reator da Parr (MultiReactor System, série 5000), sob agitação constante a 200 °C por 2 h (Figura 15). Durante a reação, os parâmetros reacionais (temperatura, pressão e agitação) são monitorados através do software SpecView. As reações de reciclo com o material WO₃/USY foram realizadas sob as mesmas condições. Para o cálculo do TOF (*“turnover frequency”*) desse material, a reação também foi realizada com apenas 1 h de reação.



Figura 15. Reator da Parr.

Após as reações de esterificação, o procedimento de purificação do éster foi realizado, onde foi feita a separação dos catalisadores por filtração. A fase líquida passou por um processo de purificação que consiste em repetidas lavagens do produto com uma solução de NaCl 5%, seguido da secagem da fase orgânica com MgSO₄ anidro. Após essa etapa, o biodiesel foi mantido em um refrigerador para a posterior realização das análises por RMN de ¹H.

2.5 Aplicação em Adsorção – Extração em Fase Sólida

Formas protônicas das zeólitas BEA, USY, ZSM-5 (e suas formas modificadas com WO₃) e a Si-MCM-41 foram previamente tratadas em um forno mufla por 2 h a 120 °C para remover o excesso de água. O experimento de extração foi realizado usando 2 mg de material adsorvente e 1 mL de solução contendo a mistura dos 16 HPA's em água. A amostra foi mantida sob agitação em um agitador Maxi Mix III Rotary Shaker (Modelo M65800, Barnstead-Thermolyne) equipado com um acessório PT500X6A Vortex Mixer. Após 20 min de agitação, a centrifugação foi realizada por 10 min em uma centrífuga MiniSpin (Eppendorf) com uma velocidade rotacional de 13400 rotações por minuto (rpm). Os sobrenadantes foram analisados por análise no HPLC. Após a extração, a recuperação de HPA's da zeólita foi feita usando 100 µL de uma mistura metanol:água (70:30 v/v%). Essa nova mistura foi mantida sob agitação por 20 min, e centrifugada por outros 10 min. Os eluatos foram novamente coletados para análise por HPLC. Para análise por LETRSS, além de 100 µL de uma mistura metanol:água (70:30 v/v%), 100 µL de *n*-octano eram adicionados na etapa de recuperação dos HPA's da zeólita.

Estudos preliminares foram realizados usando um espectrofluorímetro comercial (Photon Technology International). A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenon com

pulso contínuo (75 W) com uma banda larga de iluminação de 200 a 2000 nm. A detecção foi feita com um tubo fotomultiplicador (modelo 1527) com resposta espectral de 185 a 650 nm. O instrumento foi controlado por computador usando um software comercial Felix32, especificamente construído para esse sistema.

capítulo

3

R e s u l t a d o s
e
D i s c u s s ã o

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Método de Impregnação Aquosa

3.1.1 Trióxido de Tungstênio

Trióxidos de tungstênio hidratados (ácidos tungsticos, $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) podem ser obtidos com diferentes graus de hidratação, dependendo das condições de síntese (como temperatura, concentração do ácido, etc). De acordo com as condições empregadas e com a análise térmica realizada do material (Figura 16), o ácido tungstico obtido possui a fórmula $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com duas perdas de massa nítidas relativas à dessorção de água: a primeira com um pico em 87,94 °C; e a segunda com um pico em 213,63 °C. É possível observar uma grande perda de massa inicial entre 50 e 100 °C, seguida de uma perda menor, entre 100 e 250 °C.

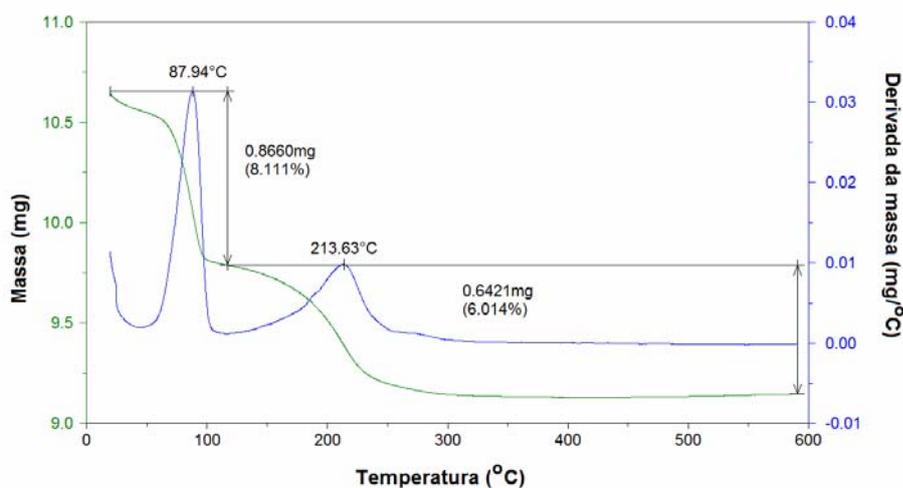


Figura 16. Curva TG/DTG do ácido tungstico sintetizado.

Essa análise revela ainda que existem dois tipos de moléculas de água adsorvidas na superfície, onde a maior parte é fracamente ligada, e por conseqüência, eliminada rapidamente.⁹⁴

O espectro de infravermelho do ácido tungstico sintetizado pode ser observado na Figura 17. As bandas presentes entre 3500 e 3180 cm^{-1} estão relacionadas aos

estiramentos O–H (simétricos e assimétricos) dos grupos hidroxilas e da água, e a banda em 1628 cm^{-1} à deformação O–H–O das moléculas de água coordenadas. O aparecimento de bandas em 1005 e 916 cm^{-1} relacionam-se a ligação W-OH₂, e a banda em 708 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações W-O.⁸⁶

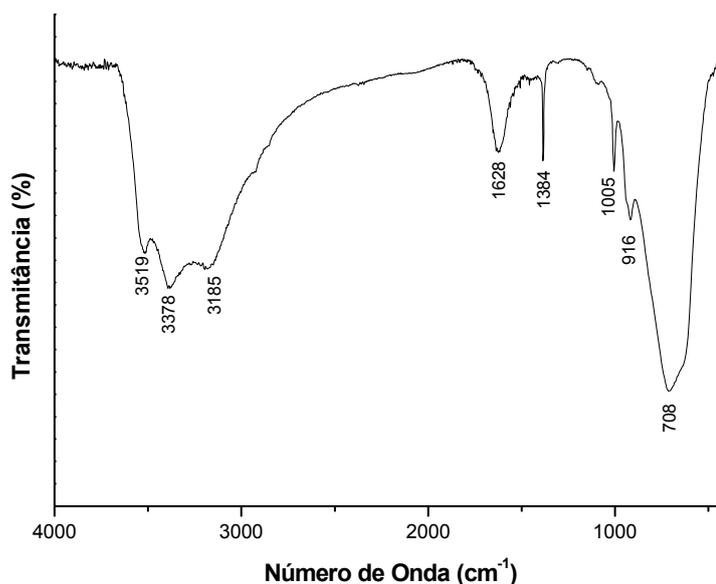


Figura 17. Espectro de FTIR do ácido tungústico sintetizado.

O trióxido de tungstênio impregnado nos catalisadores foi gerado pela calcinação do ácido tungústico suportado nos materiais. Em alta temperatura e atmosfera oxidativa, o trióxido de tungstênio é formado pela decomposição do ácido tungústico.

O WO₃ pode existir nos sistemas cristalinos triclinico, monoclinico, ortorrômbico e tetragonal, que são distorções do sistema cúbico já conhecido para o ReO₃ (Figura 18). Modificações estruturais no WO₃ hexagonal são baseadas no octaedro WO₆ com os vértices compartilhados.⁹⁵

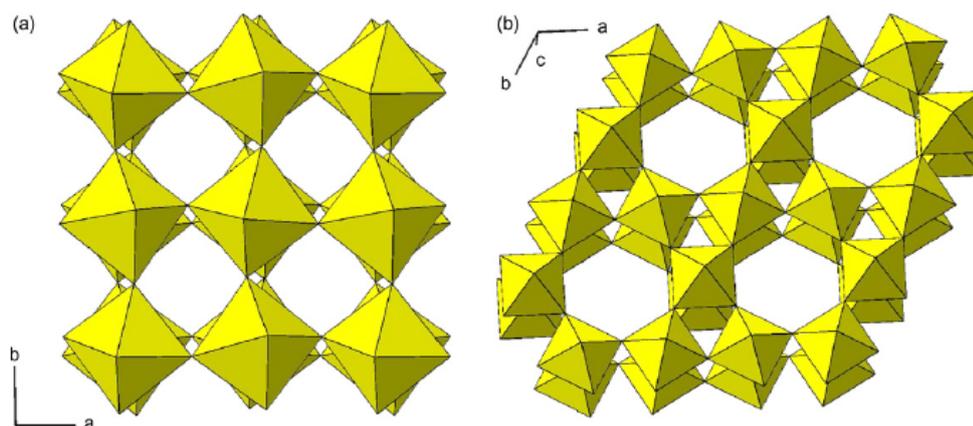


Figura 18. Representações polidrais do trióxido de tungstênio WO_3 (a) modificação triclinica (estrutura cúbica do ReO_3 distorcida) e (b) modificação hexagonal.⁹⁵

Os pós de trióxido de tungstênio gerados a partir de ácidos tungsticos podem apresentar diferentes morfologias, o que depende fortemente do método de preparação empregado e da temperatura de calcinação usada para a decomposição do precursor. Após análise comparativa, observou-se que o WO_3 gerado pertence ao sistema cristalino monoclinico.

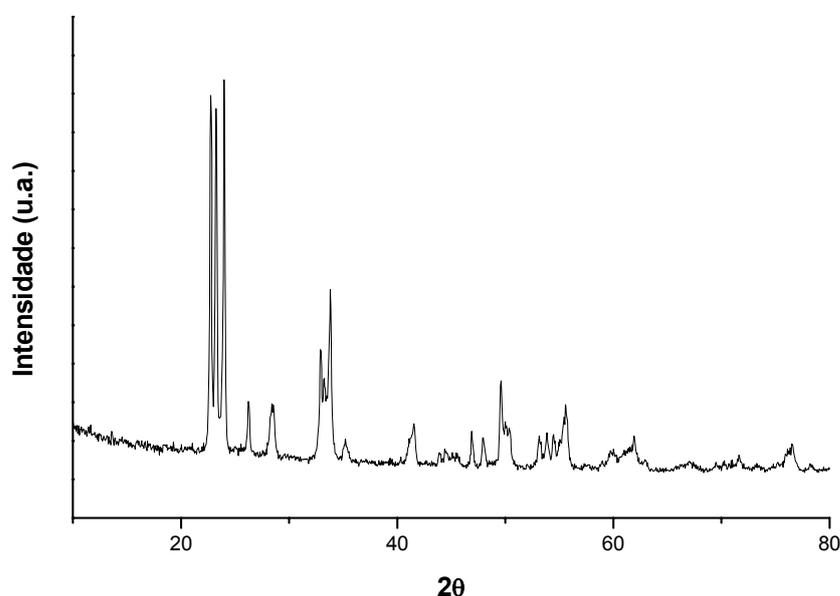


Figura 19. DRX do trióxido de tungstênio puro.

Após a calcinação, ocorreu o desaparecimento das bandas relativas às moléculas de água coordenadas ao ácido tungstico, gerando assim o trióxido de tungstênio. Além

disso, uma forte banda pode ser observada entre 1000 e 600 cm^{-1} , associada a estiramentos W-O-W, sendo que o perfil das bandas pode ser diretamente relacionado a morfologia da amostra (Figura 20).

O formato do espectro de FTIR na Figura 20 mostra uma banda larga em 810 cm^{-1} com um ombro em 778 cm^{-1} , indicando que essa amostra de ácido tungstístico calcinada sob essas condições experimentais (550 °C/ 8 h) possivelmente deu origem a partículas de WO_3 aglomeradas com formatos indefinidos. As bandas fracas em 1038 e 1015 cm^{-1} são devidas a estiramentos de ligações W=O de superfície, e suas intensidades estão relacionadas com a área superficial desse óxido.⁸⁶

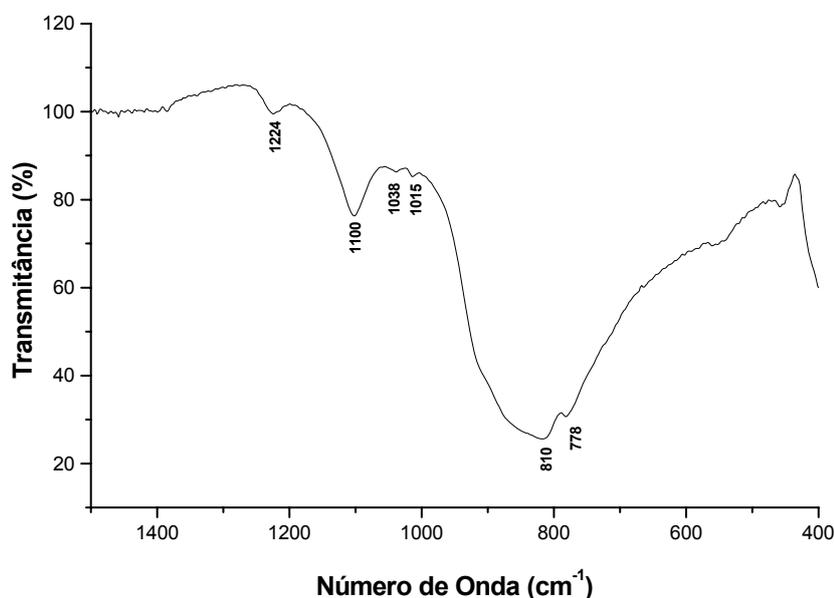


Figura 20. Espectro de FTIR do trióxido de tungstênio.

De fato, o WO_3 gerado por esse método de calcinação apresentou área superficial de 5,95 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Esse valor é superior ao valor encontrado para óxidos de tungstênio comerciais, que variam entre 1-2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.⁹⁴

Além desses estudos, um experimento de adsorção gasosa de piridina foi realizado com esse óxido para monitorar os sítios ácidos presentes na superfície desse material.

Três bandas principais foram detectadas, revelando a existência de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Segundo Kanan *et al.*⁹⁴, a adsorção em óxidos metálicos ocorre primeiramente nos grupos hidroxila da superfície, em seguida na camada de água adsorvida e, por fim, nos sítios ácidos ou básicos de Lewis do material.

A piridina é uma molécula prova comumente usada para monitorar sítios ácidos de adsorção em óxidos metálicos. A piridina adsorvida mostra bandas bem características em espectros no infravermelho, e três tipos de ligação podem ser formadas, de acordo com a Figura 21.

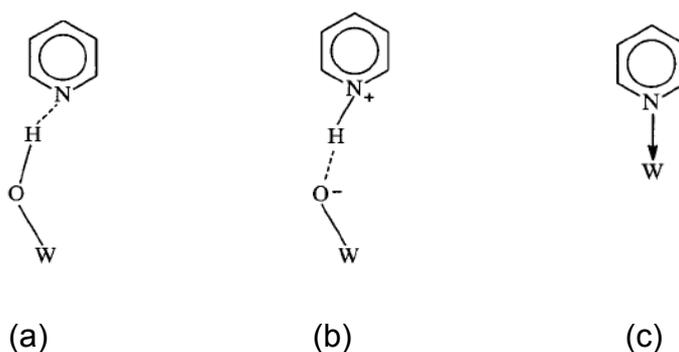


Figura 21. Tipos de ligação entre a superfície de tungstênio e a piridina: (a) formando ligação de hidrogênio; (b) formando o íon piridínio via transferência do próton dos grupos hidroxila de superfície; e (c) se coordenando a um sítio ácido de Lewis.

Analisando as interações possíveis entre a piridina e o WO_3 é possível observar que os tipos de sítios irão variar com o grau de desidratação ou desidroxilação da superfície. Diante disso, a temperatura de calcinação estará diretamente ligada à acidez da superfície desses materiais.

O espectro de FTIR após a adsorção de piridina do WO_3 gerado a partir da calcinação do ácido tungstúico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou quatro bandas principais (Figura 22). As bandas em 1616 e 1458 cm^{-1} são características da coordenação em sítios ácidos de

Lewis. Já as bandas em 1541 e 1519 cm^{-1} são devidas à presença de íons piridínio, relacionadas com sítios ácidos de Brønsted presentes no material. Isso mostra que, por natureza, os grupos W–OH na superfície do WO_3 são ácidos.⁹⁴

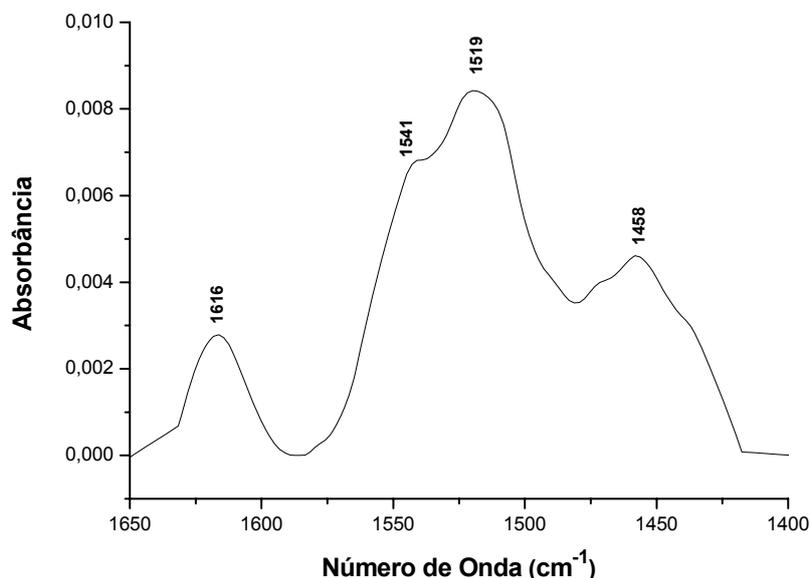


Figura 22. Espectro de FTIR do WO_3 após adsorção gasosa de piridina.

3.1.2 Zeólitas Modificadas com WO_3 e Si-MCM-41 – Caracterização Estrutural.

3.1.2.1 $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$

A análise de FTIR da zeólita HZSM-5 pura apresentou bandas em aproximadamente 1230, 1100, 795 e 595 cm^{-1} relativas a unidades tetraédricas SiO_4 presentes em sua estrutura cristalina, as quais são consistentes com as vibrações estruturais previamente descritas na literatura para essa matriz (Figura 23). A banda em torno de 1230 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico externo, a qual está diretamente relacionada a estruturas zeolíticas. Já a banda em 1100 cm^{-1} pode ser

atribuída ao estiramento assimétrico interno Si-O, enquanto a banda em 795 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos simétricos das ligações externas entre os tetraedros.

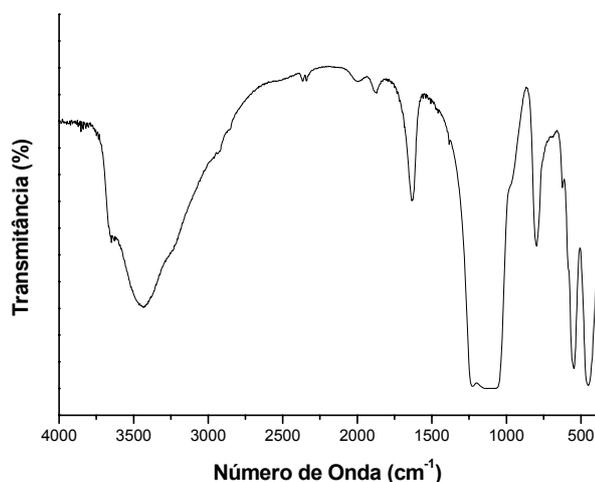


Figura 23. Espectro de FTIR da HZSM-5 pura, calcinada a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 8 h / ar.

A banda em aproximadamente 545 cm^{-1} é relativa a vibrações causadas pelas ligações externas do duplo anel de cinco membros, e a banda em torno de 445 cm^{-1} está relacionada às ligações internas dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 .⁹⁶

Os catalisadores utilizando a matriz ZSM-5 como suporte foram sintetizados com 2,1; 5,2; 9,9; 14,1 e 18,0% de WO_3 para verificar o efeito da concentração desse óxido na estrutura e nas propriedades desse material. A análise elementar realizada por FRX/EDX revelou a concentração real após a síntese, e os dados podem ser vistos na tabela abaixo. Os valores encontrados estão de acordo com os valores calculados. Durante a análise de dados, apenas os valores teóricos serão citados.

Tabela 2. Quantidade de WO_3 determinada por análise de FRX/EDX.

WO_3 (%)	Catalisadores (%) $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$				
WO_3 Teórico	2,1	5,2	9,9	14,1	18,0
WO_3 Experimental	1,8	4,5	8,2	11,8	14,7

As áreas superficiais e as análises texturais estão mostradas na Tabela 3. É possível observar que após a impregnação do óxido, a área superficial externa é

diretamente afetada. Inicialmente, no catalisador contendo 2,1% de WO₃, ocorre uma queda substancial na área superficial. De 5,2 a 18% de óxido, ocorre uma queda gradativa, provavelmente devido à dispersão do óxido na estrutura zeolítica. As áreas de microporo mantiveram-se praticamente constantes em todos os catalisadores, exceto nas amostras contendo 9,9 e 18% de WO₃, onde esse valor apresentou uma queda. Com relação à área superficial externa, a variação não ocorreu de forma linear, e cada concentração apresenta um perfil diferenciado.

Tabela 3. Propriedades texturais, densidade superficial de tungstênio e cobertura de monocamada calculada para as amostras com a zeólita ZSM-5 calcinadas a 550 °C/ 8 h/ ar.

Parâmetros	Catalisadores WO ₃ /ZSM-5 (%)					
	0	2,1	5,2	9,9	14,1	18,0
Área Superficial (m ² g ⁻¹) ^a	403,08	310,78	398,98	377,18	375,66	354,74
Área de Microporo (m ² g ⁻¹) ^b	241,71	246,15	253,76	202,04	247,27	206,71
Volume de Poro Total (cm ³ g ⁻¹) ^c	0,26	0,18	0,26	0,25	0,25	0,22
Volume de Microporo (cm ³ g ⁻¹) ^b	0,12	0,11	0,11	0,09	0,11	0,09
Área Superficial Externa (m ² g ⁻¹) ^b	161,37	64,63	145,21	175,14	128,39	148,03
Densidade Superficial (W-atoms nm ⁻²) ^d	0	0,18	0,34	0,68	0,98	1,32
Cobertura de monocamada de WO ₃ ^e	0	0,07	0,17	0,34	0,50	0,64

^a Calculado por BET.

^b Calculado por t-plot.

^c Calculado a partir da isoterma de desorção a $p/p_0=0,973$.

^d Densidade superficial = $[(\text{WO}_3\%/100) \times 6,023 \times 10^{23}] / [\text{MM}_{\text{WO}_3} \times \text{BET surface area} \times 10^{18}]$.⁹⁷

^e Cobertura de monocamada = $[(\% \text{WO}_3) \times (6,023 \times 10^{23}) \times 0,580 \times 10^{-18}] / [231,85 \times (\% \text{HZSM-5}) \times \text{BET}_{\text{HZSM-5}}]$.⁹⁸

À medida que ocorre a incorporação do óxido, ocorre também um aumento da densidade de átomos de W na superfície da zeólita ZSM-5. Isso pode ser verificado pelos valores obtidos com o cálculo de cobertura de monocamada.

A Figura 24 mostra os espectros no infravermelho das amostras sintetizadas. Analisando os espectros das amostras pode-se observar que apenas leves mudanças ocorreram nos padrões de absorção após a impregnação do WO_3 . Após a inserção do óxido, houve um leve aumento na resolução da banda em torno de 1230 cm^{-1} , e uma leve diminuição da banda em torno de 798 cm^{-1} . Entretanto, essas bandas são muito sensíveis a concentração da pastilha de KBr, e portanto não evidencia mudanças estruturais pela presença de espécies WO_3 na zeólita.

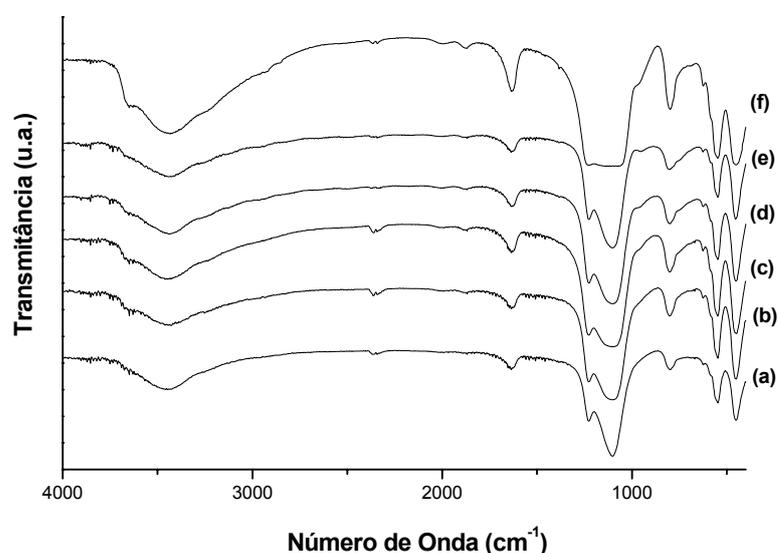


Figura 24. Espectro de FTIR das amostras de $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$: (a) 2,1%; (b) 5,5%; (c) 9,9%; (d) 14,1%; (e) 18,0% de WO_3 ; e (f) HZSM-5 calcinada ($550\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$).

O padrão de difração de raios X da zeólita HZSM-5 pertence ao sistema cristalino monoclinico de grupo espacial $P12_1/n1$, onde $a = 19,879$; $b = 20,107$; $c = 13,369$ e $\beta = 90,67^\circ$, segundo os dados cristalográficos descritos no banco de dados da IZA.¹⁷

Os picos mais intensos relativos à zeólita HZSM-5 ocorrem em $2\theta = 23,05^\circ$, $23,88^\circ$ e $24,32^\circ$. Verificou-se com a análise dos difratogramas (Figura 25) que após a impregnação do WO_3 o padrão de cristalinidade das amostras foi mantido.

A ausência de picos intensos relativos ao WO_3 puro pode estar relacionada com a elevada dispersão das espécies na superfície da HZSM-5. Somente a partir de 9,9% de

WO₃ há na zeólita o surgimento de um pico em torno de 2θ = 33°, que aumenta levemente com o aumento da concentração, evidenciando assim a presença de aglomerados de WO₃ na estrutura zeolítica.

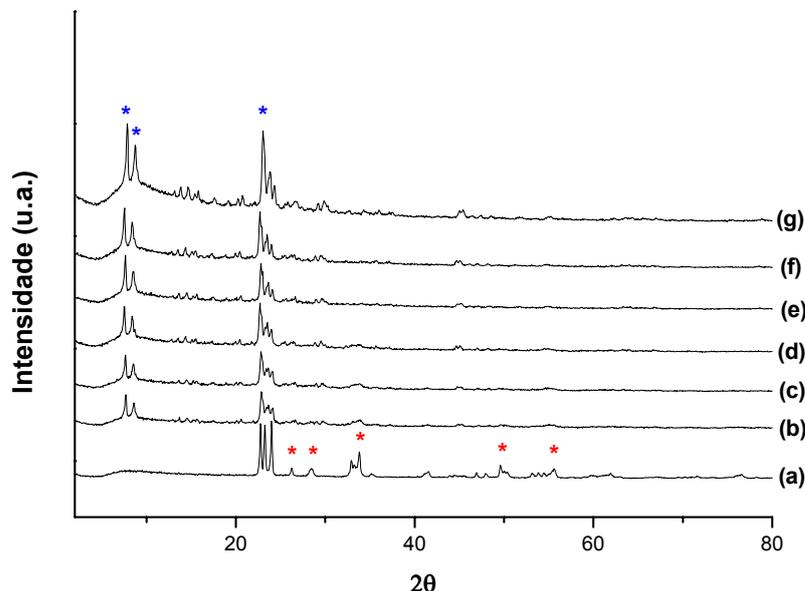


Figura 25. DRX das amostras: (a) WO₃ puro; de WO₃/ZSM-5 contendo: (b) 18,0%; (c) 14,1%; (d) 9,9%; (e) 5,2%; (f) 2,1% de WO₃; e (g) HZSM-5 pura calcinada (550 °C/ 8h).

Entretanto, foi observado que com o aumento da concentração do WO₃ na estrutura há uma diminuição gradativa na intensidade das reflexões dos picos referentes à zeólita. Isso se deve a presença de espécies WO₃ na superfície, que dificultam as reflexões dos planos mais externos da matriz zeolítica. Além disso, sabe-se que espécies de W absorvem os raios X, e portanto, ocorre essa redução na intensidade dos picos referentes à zeólita.⁹⁹

Os estudos por espectroscopia Raman foram realizados com o objetivo de elucidar quais espécies WO_x estavam presentes na estrutura da zeólita. O WO₃ cristalino é formado por átomos de tungstênio octaedricamente coordenados, formando espécies do tipo WO₆ e exibe bandas características no FT-Raman que já foram extensivamente exploradas na literatura.^{45,46}

Analisando a Figura 26 foram observadas bandas relativas ao WO_3 cristalino em 806, 715, 325 e 272 cm^{-1} . As bandas em 806 e 715 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento e deformação angular W-O, respectivamente. Já a banda em 272 cm^{-1} está relacionada com a deformação das ligações W-O-W.

Nas amostras contendo o óxido nas concentrações de 5,2 a 18,0%, pode-se observar nitidamente a presença de picos intensos relativos às espécies cristalinas de WO_3 , embora com menor intensidade nas amostras com menor concentração.

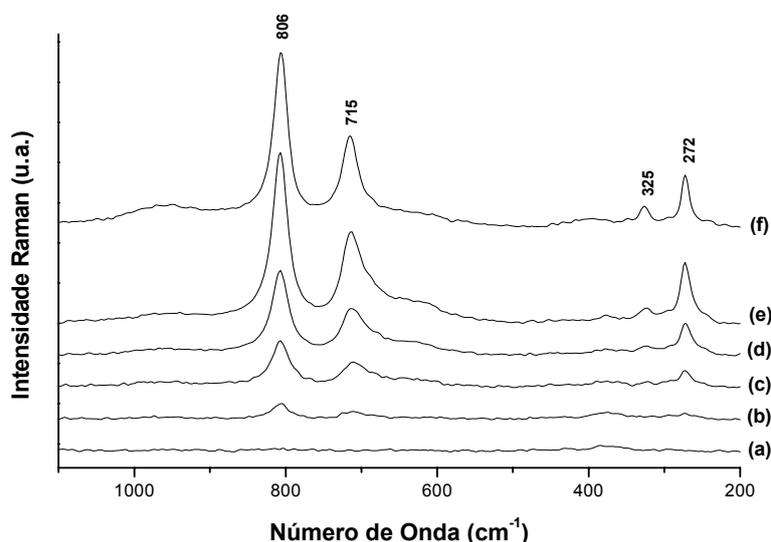


Figura 26. Espectros de FT-Raman das amostras de $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$ contendo: (a) 2,1%; (b) 5,2%; (c) 9,9%; (d) 14,1%; (e) 18,0% de WO_3 e (f) WO_3 puro.

Além da análise estrutural, a caracterização ácida foi realizada com adsorção gasosa de piridina. A quantidade total de sítios ácidos foi determinada por análise térmica, e os valores podem ser observados na tabela abaixo.

Tabela 4. Quantidade de piridina adsorvida nos catalisadores modificados de $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$.

Catalisador	Quantidade de piridina adsorvida (mmol g^{-1})
HZSM-5	0,98
2,1% $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$	0,41
5,2% $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$	0,41
9,9% $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$	0,38
14,1% $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$	0,40
18,0% $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$	0,37

De acordo com os dados obtidos, observa-se uma tendência de diminuição na quantidade total de sítios ácidos com o aumento na concentração de WO_3 . Isso pode ser explicado pelo bloqueio aos sítios mais ácidos da zeólita, provocado pela presença de espécies WO_3 na estrutura.

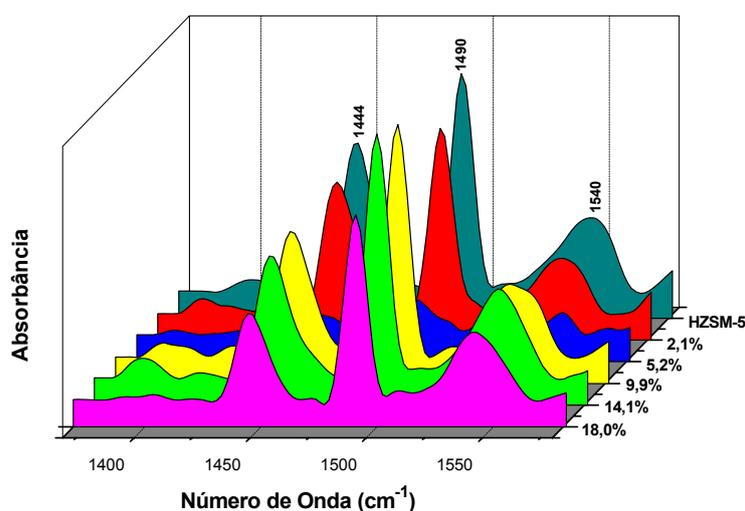


Figura 27. Espectros de FTIR das amostras $\text{WO}_3/\text{ZSM-5}$ após a adsorção gasosa de piridina.

Os dados de área superficial corroboram esse resultado, mostrando que os sítios mais ácidos da zeólita, presentes nos microporos da ZSM-5, foram diretamente afetados pelas espécies WO_3 .

A análise dos espectros de FTIR mostrou o perfil da distribuição dos sítios ácidos nos catalisadores após a adsorção de piridina nas amostras. Pode-se observar que o catalisador contendo 2,1% de WO_3 apresentou um aumento relativo de sítios do tipo ligação de hidrogênio. Porém, a partir de 5,2% do óxido, há um aumento gradativo de sítios ácidos de Brønsted. Esses valores foram calculados pela razão entre as áreas dos picos relativos aos sítios de Brønsted, que aparecem em 1540 cm^{-1} , e os picos de ligação de hidrogênio, que aparecem em 1444 cm^{-1} , e podem ser vistos na tabela abaixo.

Tabela 5. Razão entre os sítios de ligação de hidrogênio (HB) e de Brønsted (B) nos catalisadores.

Catalisador	HB_{py}/B_{py}
HZSM-5	1,45
2,1% WO_3 /ZSM-5	1,95
5,2% WO_3 /ZSM-5	1,28
9,9% WO_3 /ZSM-5	1,30
14,1% WO_3 /ZSM-5	1,05
18,0% WO_3 /ZSM-5	1,01

Esses valores nos mostram uma evidência adicional de que, possivelmente, espécies de W interagiram com os sítios de Brønsted da zeólita HZSM-5 durante o procedimento de impregnação.

Lucas *et al.*¹⁰⁰ reportaram um modelo dessa interação para o material W/HZSM-5, preparado pelo método de impregnação aquosa utilizando o metatungstato de amônio como precursor do óxido. A natureza química dessa interação pode ser observada na figura abaixo, e considerando essa hipótese, podemos atribuir a perda de acidez total dos materiais impregnados a interações desse tipo (Figura 28). Embora bandas W=O não

estejam presentes nos espectros Raman, pode-se considerar um modelo de interação semelhante com espécies WO_3 cristalinas.

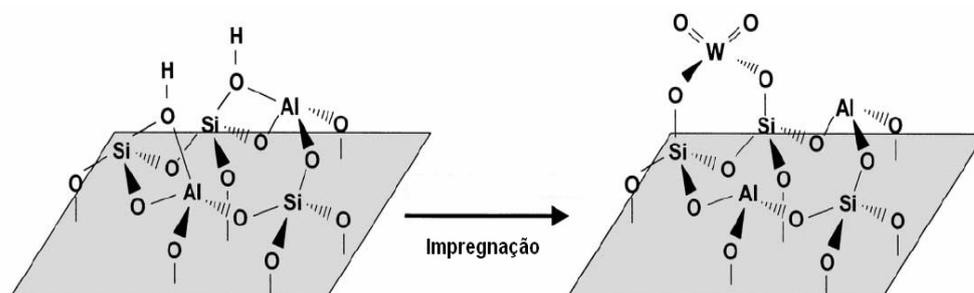


Figura 28. Modelo de interação entre espécies monoméricas tetraédricas de W e os sítios de Brønsted da zeólita HZSM-5. Adaptada da referência [100].

3.1.2.2 WO_3/USY

Os catalisadores utilizando a matriz HUSY também foram sintetizados com 2,5; 6,0; 11,4; 16,2 e 20,5% de WO_3 , a fim de verificar a influência do WO_3 nas propriedades dessa zeólita.

Formas ultraestabilizadas da zeólita Y (HUSY ou USY) apresentam características estruturais e ácidas distintas da zeólita Y, uma vez que há o surgimento de novos tipos de sítios ácidos de Brønsted, os quais são considerados superácidos.¹⁰¹ Entretanto, a zeólita USY apresenta um espectro de infravermelho semelhante ao espectro de zeólita Y, com bandas características que permitem uma comparação direta com a mesma, conforme mostrado na Figura 29.¹²

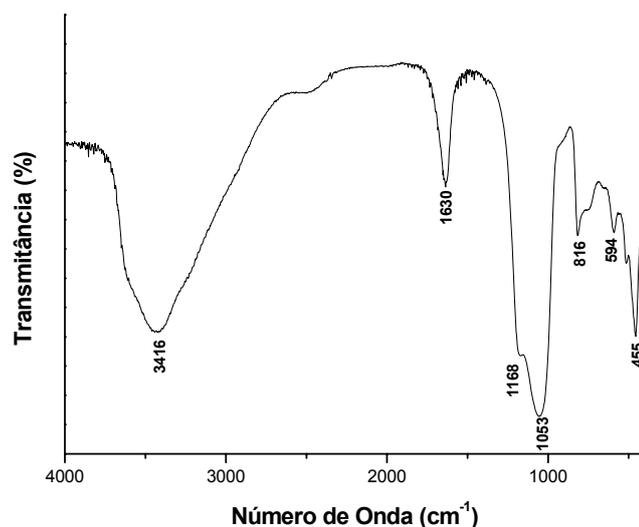


Figura 29. Espectro de FTIR da zeólita HUSY calcinada a 550 °C/ 8 h/ ar.

Analisando os espectros dos materiais sintetizados (Figura 30), a primeira banda que pode ser assinalada em 3416 cm^{-1} está relacionada à água e aos grupos hidroxila, responsáveis pela forte acidez de Brønsted desse material. Pequenos deslocamentos nessa região podem ser provocados por perturbações desses grupos por sítios ácidos de Lewis encontrados na estrutura.¹⁰¹ Na região entre 1250 e 950 cm^{-1} ocorre o aparecimento de bandas relativas ao estiramento assimétrico dos grupos tetraédricos internos e a ligação dos tetraedros. Nos espectros da Figura 30 podem-se observar pequenas perturbações referentes a essas bandas. Possivelmente, a presença de espécies derivadas do óxido alterou as interações entre os tetraedros da zeólita, causando modificações no padrão de vibração dessas estruturas.

Entre 950 e 650 cm^{-1} pode-se observar o estiramento simétrico de ligações entre esses mesmos grupos. A ligação entre os anéis duplos C_6 pode ser observada entre 650 e 500 cm^{-1} , enquanto entre 500 e 400 cm^{-1} observa-se vibrações das ligações internas T–O.¹²

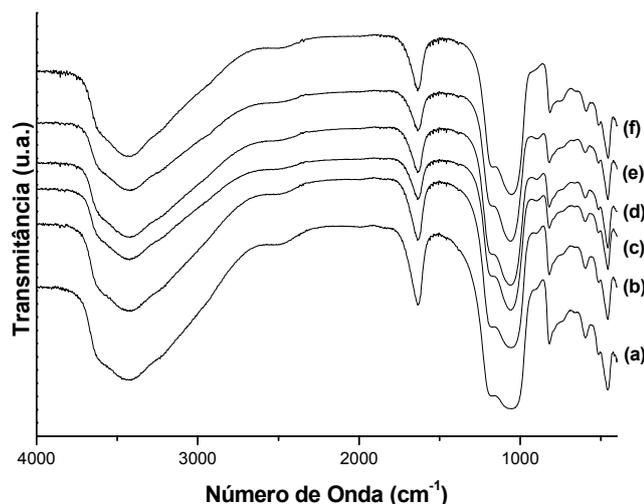


Figura 30. Espectros de FTIR das amostras de WO_3/USY contendo: (a) 2,5%; (b) 6,0%; (c) 11,4%; (d) 16,2%; (e) 20,5% de WO_3 ; e (f) HUSY pura calcinada (550 °C/ 8 h).

A Tabela 6 mostra os resultados de DRX e FRX/EDX medidos para os materiais. A análise elementar realizada com FRX/EDX mostrou que os valores encontrados para o WO_3 estão de acordo com os valores calculados (teóricos) na preparação dos catalisadores. Os valores usados para descrever os dados foram os valores teóricos.

Tabela 6. Quantidade de WO_3 determinada por análise elementar; e cristalinidade (C) e parâmetro de cela unitária (a_0), calculados por DRX.

Parâmetros	Catalisadores (%) WO_3/USY					
WO_3 Teórica (%)	0	2,5	6,0	11,4	16,2	20,5
WO_3 Experimental (%)	0	1,7	6,4	12,5	14,8	18,5
C (%)	100	42,35	39,30	37,65	35,11	29,26
a_0 (Å)	24,37	24,31	24,30	24,35	24,18	24,37

O padrão de difração de raios X da zeólita HUSY (quando calcinada a 550 °C/ 8 h) pertence ao sistema cristalino cúbico, de grupo espacial $Fd-3m$, onde $a = b = c = 24,188 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, segundo os dados cristalográficos descritos no banco de dados da IZA.¹⁷

A análise de DRX dos materiais WO_3/USY sintetizados (Figura 31) revelou que após o procedimento de impregnação, nenhuma mudança substancial foi observada em comparação com o padrão da HUSY pura, provavelmente devido à alta dispersão do óxido. Entretanto, as intensidades dos picos das amostras sintetizadas foram menores do que as intensidades do material de partida (HUSY), mostrando a gradual perda de cristalinidade causada pela deposição do óxido na superfície da zeólita. Além disso, com o aumento regular da quantidade de WO_3 , nenhum pico principal relacionado ao óxido ($2\theta = 10,9^\circ, 23,2^\circ, 23,6^\circ, 24,4^\circ, 33,3^\circ$ e $34,2^\circ$) foi observado, apenas um alargamento do pico na região de $2\theta = 33,3^\circ$, corroborando a idéia de alta dispersão do óxido na estrutura da zeólita.

Considerando que o parâmetro de cela não foi consideravelmente alterado, a perda no grau de cristalinidade pode ser explicado, em grande parte, pela absorção de raios X pelos átomos de W.⁹⁹ A Figura 31 mostra os difratogramas relativos aos catalisadores sintetizados.

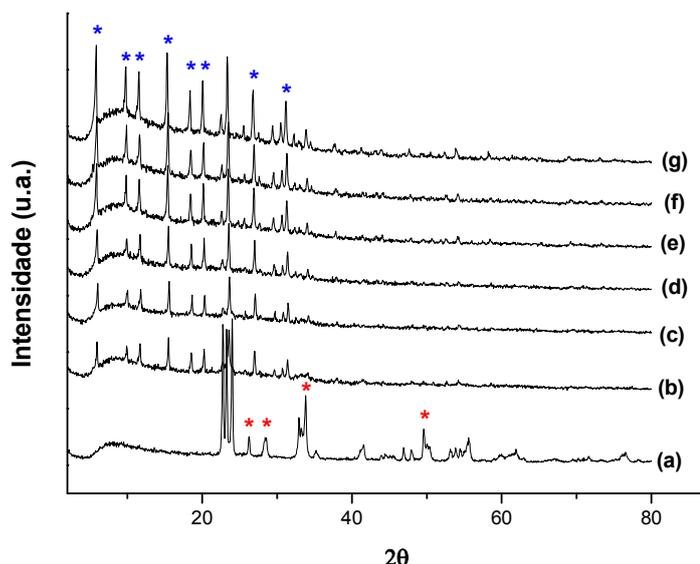


Figura 31. DRX das amostras sintetizadas. (a) WO_3 puro; WO_3/USY contendo (b) 18,0%; (c) 16,2%; (d) 11,4%; (e) 6,0%; (f) 2,5% de WO_3 ; e (g) HUSY pura calcinada a $550^\circ\text{C} / 8$ h / ar.

As áreas superficiais e as propriedades texturais estão descritas na Tabela 7. O tratamento térmico causou um decréscimo na área superficial total da forma protônica da zeólita USY, quando comparada ao valor obtido com a forma amoniacal analisada pela Zeolyst ($S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As amostras contendo WO_3 apresentaram um decréscimo regular na área superficial como resultado de uma perda de área superficial da zeólita HUSY pela presença de espécies WO_3 . O decréscimo nos volumes de microporo também mostrou que as espécies de tungstênio foram depositadas preferencialmente dentro dos microporos durante a síntese, e não houve redução considerável da área externa. Os valores de área de microporo foram diretamente afetados com a impregnação do óxido, mostrando que as espécies de WO_3 estão dentro da estrutura zeolítica.

Tabela 7. Propriedades texturais, densidade superficial de tungstênio e cobertura de monocamada calculada para as amostras com a zeólita USY calcinadas a 550 °C/ 8 h/ ar.

Parâmetros	Catalisadores (%) WO_3/USY					
	0	2,5	6,0	11,4	16,2	20,5
Área Superficial (m^2g^{-1}) ^a	699,15	621,47	611,99	593,28	583,16	585,73
Área de Microporo (m^2g^{-1}) ^b	632,14	554,90	545,90	525,83	518,50	514,94
Volume de Poro Total (cm^3g^{-1}) ^c	0,39	0,35	0,34	0,32	0,31	0,32
Volume de Microporo (cm^3g^{-1}) ^b	0,29	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
Área Superficial Externa (m^2g^{-1}) ^b	67,01	66,57	66,08	67,45	64,65	70,79
Densidade Superficial (W-átomos nm^{-2}) ^d	0	0,10	0,25	0,50	0,72	0,91
Cobertura de Minocamada (WO_3) ^e	0	0,04	0,15	0,31	0,38	0,49

^a Calculado por BET.

^b Calculado por t-plot.

^c Calculado a partir da isoterma de desorção a $p/p_0=0,973$.

^d Densidade superficial = $[(\text{WO}_3\%/100) \times 6,023 \times 10^{23}] / [\text{MM}_{\text{WO}_3} \times \text{BET surface area} \times 10^{18}]$.⁹⁷

^e Cobertura de monocamada = $[(\% \text{WO}_3) \times (6,023 \times 10^{23}) \times 0,580 \times 10^{-18}] / [231,85 \times (\% \text{HUSY}) \times \text{BET}_{\text{HUSY}}]$.⁹⁸

Outro importante parâmetro que permite a avaliação de espécies WO_3 é a densidade superficial (átomos de W por nanômetro quadrado). Esse parâmetro foi

calculado com a equação descrita na literatura^{97,102}, o qual está associado com a análise da cobertura de monocamada na área superficial do suporte. Os materiais sintetizados com a USY apresentaram valores entre 0,10 e 0,91 W-átomos nm⁻² (Tabela 7), e a cobertura de monocamada não foi alcançada. Baseado nos valores teóricos, a cobertura completa do óxido na superfície dessa zeólita, só seria alcançada com 32% de WO₃.^{45, 46, 97,99,102}

Os espectros de FT-Raman das amostras (Figura 32) mostram as principais bandas relacionadas com as espécies de tungstênio em 706, 801 e 973 cm⁻¹, além de uma banda em 501 cm⁻¹ associada à zeólita USY.

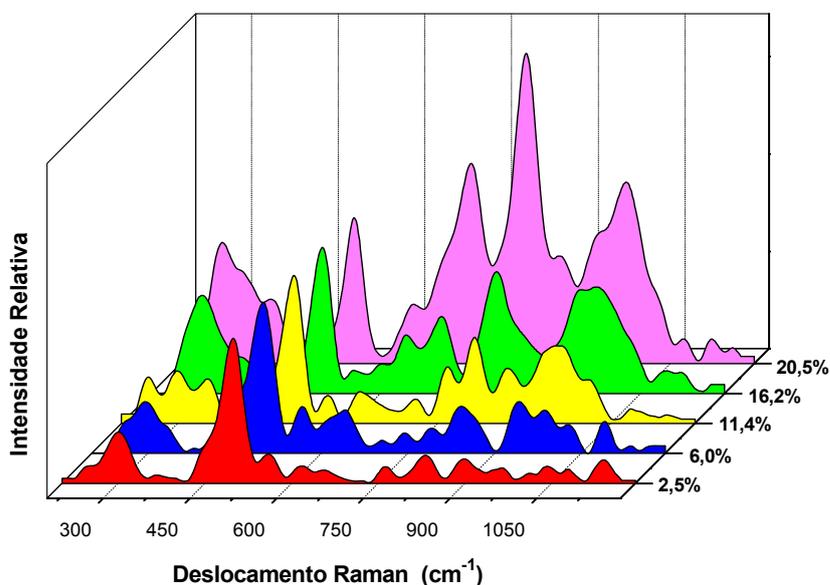


Figura 32. Espectros de FT-Raman das amostras WO₃/USY.

A amostra contendo 2,5% mostrou apenas a banda relacionada com a zeólita, pois as espécies de tungstênio não foram detectadas. As amostras contendo de 6,0 a 20,5% indicaram a formação de espécies de tungstênio ligadas a pontes Si–O(H)–Al (W=O em 973 cm⁻¹), devido a alta quantidade de Al na estrutura da USY. Essas espécies foram identificadas em estudos prévios de WO₃ suportado em Al₂O₃ (Figura 33).¹⁰³

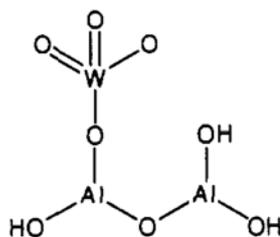


Figura 33. Proposta da geometria do cluster formado pela impregnação do óxido de tungstênio em Al_2O_3 .¹⁰³

As bandas em 801 e 707 cm^{-1} , relacionadas ao WO_3 cristalino^{45,103}, foram detectadas nos sólidos contendo de $11,4$ a $20,5\%$, sugerindo que WO_3 microcristalino está presente nas amostras.⁴⁵

A intensidade das bandas relacionadas ao WO_3 cristalino (801 cm^{-1}) e as relacionadas as ligações $\text{W}=\text{O}$ (973 cm^{-1}) foram normalizadas em relação à banda da zeólita USY (501 cm^{-1}), para correlacionar a contribuição de cada espécie na cobertura da superfície.¹⁰⁴ A Figura 34 mostra as intensidades das bandas normalizadas em função da densidade superficial de W por nm^2 . O gráfico mostra que as espécies cristalinas de WO_3 e as ligações $\text{W}=\text{O}$ aumentam em paralelo de $6,0$ a $16,2\%$. Entretanto, com a mesma concentração de óxido (acima de $16,2\%$) as espécies WO_3 aumentam consideravelmente, enquanto as espécies formando ligações $\text{W}=\text{O}$ parecem alcançar um valor limite, ou seja, se estabilizam. Esse dado pode estar relacionado com a quantidade de W necessária para reagir com todos os alumínio da estrutura da zeólita, ou seja, $24,4\%$ de WO_3 .

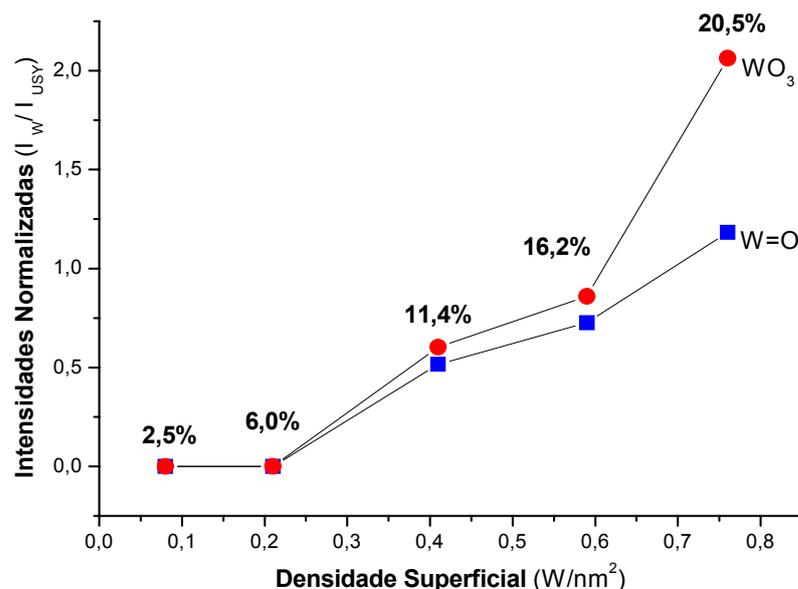


Figura 34. Intensidades das bandas no FT-Raman das espécies W=O e WO₃ (em ~ 973 e ~ 800 cm⁻¹, respectivamente) normalizadas pela intensidade da banda da zeólita USY (em 501 cm⁻¹), usado como padrão interno, em função da densidade superficial (W/nm²).

Isso sugere que o WO₃ interage com os sítios ácidos de Brønsted da USY, assim como nos grupos silanóis de superfície, formando pequenos agregados microcristalinos de WO₃.

A análise de MAS-RMN de ²⁷Al detectou três sinais: o primeiro em 0 ppm correspondendo a espécies de Al octaédricamente coordenadas; o segundo em ~60 ppm relacionada a espécies de Al tetraédricamente coordenadas; e a terceira e, ~30 ppm, a qual é comumente descrita a espécies de Al pentacoordenadas ou tetraédricas distorcidas.¹⁰⁵ Nenhuma mudança significativa no perfil do espectro da zeólita HUSY foi observada pela análise das amostras entre 2,5 e 11,4% de WO₃, como pode ser visto na Figura 35.

Um estudo realizado por Omega *et al.*¹⁰⁶ mostrou que em zeólitas USY espécies de Al reversíveis coexistem, e essas espécies são capazes de se converter em espécies

octaédricas ou tetraédricas dependendo da coordenação das espécies de Al na superfície. De acordo com esse estudo, essas espécies “flexíveis” pertencem a uma fase de sílica amorfa, formada durante o processo de ultraestabilização, no qual átomos de Si e Al são extraídos da estrutura zeolítica. A presença dessas espécies com coordenação de alumínio reversível parece ser uma propriedade geral de zeólitas protônicas hidratadas, sendo que esse fenômeno foi detectado pela primeira vez na zeólita beta em sua forma protônica. Estudos mostraram que a adsorção de moléculas básicas (como piridina e amônia) assim como a substituição de prótons por cátions (como sódio e potássio) leva à recuperação da coordenação tetraédrica, em detrimento à coordenação octaédrica.

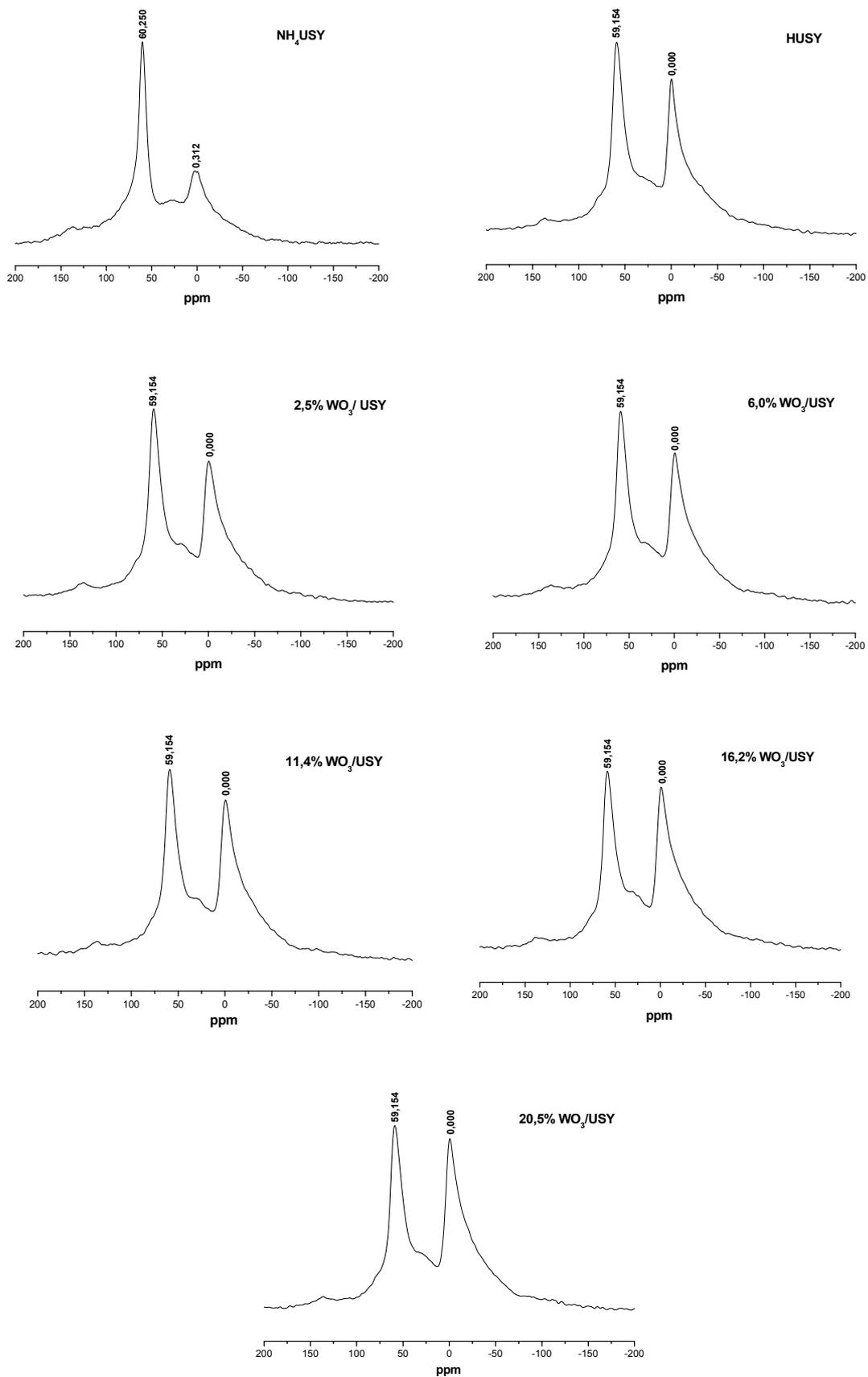


Figura 35. Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras WO_3/USY .

A partir desses resultados, o estudo concluiu que o alumínio octaédrico é uma parte inerente da estrutura zeolítica, e que sua formação é devida à distorção causada pela alta afinidade eletrônica do próton.¹⁰⁷

Em altas concentrações de WO₃, o excesso de ácido presente no meio reacional durante a impregnação com o ácido tungstúico pode ter catalisado a hidrólise de Al, gerando espécies EFAL. Como pode ser observado na Tabela 8, a partir de 16,2% de WO₃ pode-se observar um decréscimo na quantidade de Al tetraédrico, seguido por um aumento na quantidade de Al octaédrico (EFAL).

Tabela 8. Dados das análises de MAS-RMN de ²⁷Al e ²⁹Si para as amostras WO₃/USY.

Amostras	Espécies de Al ^a			Razão (Si/Al) ^b
	(%) Al _{Th}	(%) Al _{Oh}	(%) Al _{Flexíveis}	
HUSY	51,79	37,90	10,31	4,8
2,5%WO ₃ /USY	54,65	35,39	9,96	5,5
6,0%WO ₃ /USY	53,66	36,49	9,85	5,8
11,4%WO ₃ /USY	52,76	37,43	9,81	6,1
16,2%WO ₃ /USY	46,86	43,46	9,68	6,2
20,5%WO ₃ /USY	48,04	42,52	9,44	6,5

a. Calculadas a partir da integração das áreas dos espectros de RMN.

b. Calculada utilizando a Equação 4.⁸⁸

Os espectros de MAS-RMN de ²⁹Si das amostras são mostrados na Figura 36. Com a análise realizada, foi possível identificar diferentes ambientes de silício nas amostras sintetizadas^{107,108}: Si(4Si, 0Al) ou ambientes Q⁴ em ~ -106 ppm; Si(3Si, 1Al) ou ambientes Q³ em ~ -101 ppm; Si(2Si, 2Al) ou ambientes Q² em ~ -95 ppm; e Si(1Si, 3Al) ou ambientes Q¹ em ~ -89 ppm. Em adição, um sinal largo em ~ -111 ppm foi observado em amostras contendo entre 6,0 a 20,5% de WO₃. De acordo com Yan *et al.*¹⁰⁵ a

presença desse sinal largo em aproximadamente -113 ppm pode ser relacionada a ambientes Q⁴ de sílica amorfa gerada por tratamentos ácidos. De fato, o sinal relacionado a SiO₂ amorfa foi observado, sugerindo um fenômeno de polimerização de espécies monoméricas de SiO₂ devido ao uso de um precursor ácido na síntese do material (o ácido tunguístico).

A presença de espécies de WO₃ na estrutura zeolítica claramente afetou os ambientes químicos de silício. Como pode-se observar, todas as amostras mostraram um aumento na razão Si/Al após a impregnação, o que está de acordo com o processo de desaluminação observado nos espectros de MAS-RMN de ²⁷Al.

Um importante parâmetro para determinar a reatividade de catalisadores é a acidez. O número de sítios ácidos foi medido por adsorção gasosa de piridina (Tabela 9).

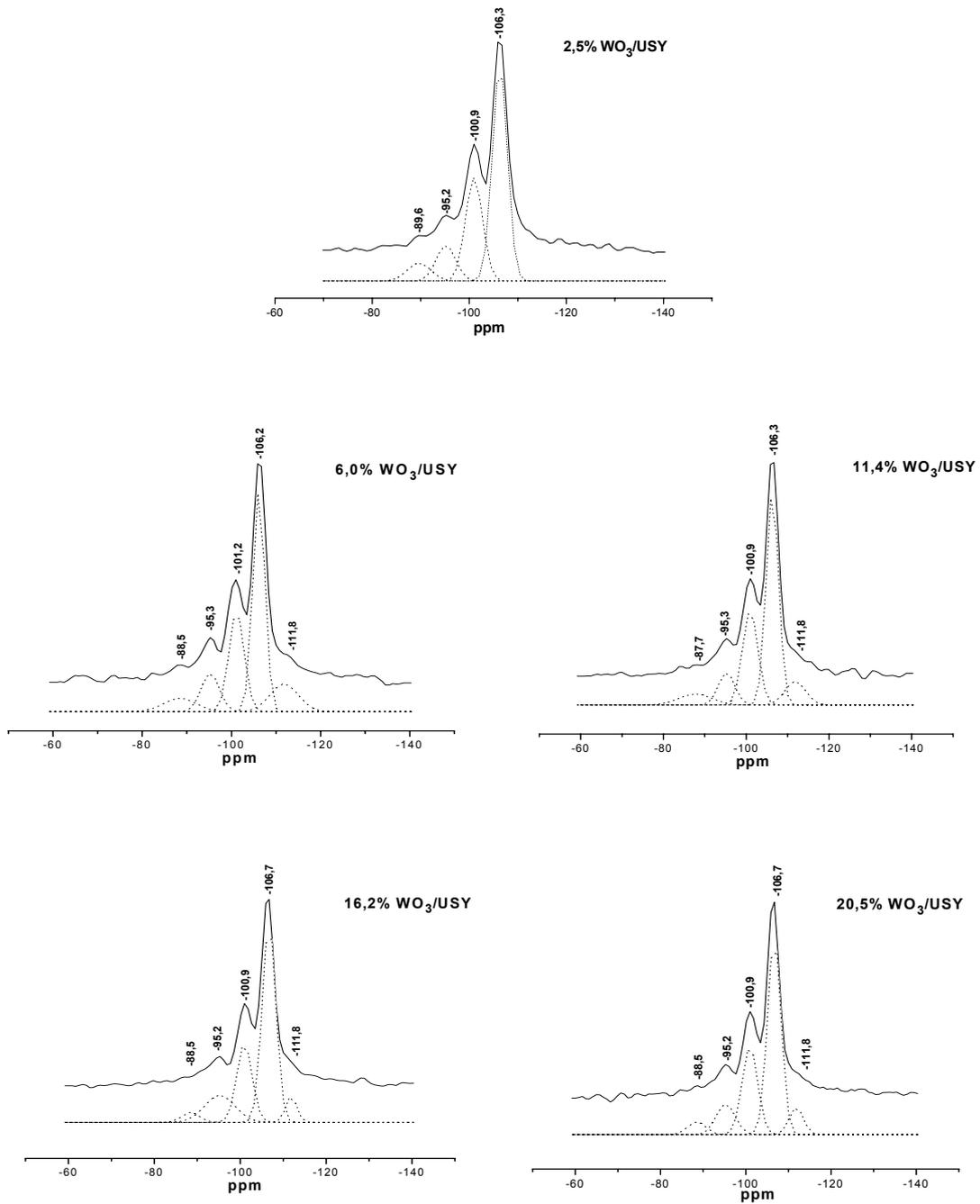


Figura 36. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras WO_3/USY .

Os resultados mostraram um decréscimo gradual no número total de sítios ácidos para os catalisadores de 2,5 a 20,5% de WO₃. Isso indica que os sítios originais da zeólita HUSY foram parcialmente bloqueados pela incorporação de espécies de tungstênio.

A zeólita HUSY modificada com WO₃ apresentou dois tipos de sítios ácidos: sítios de Brønsted e sítios de ligação de hidrogênio, com bandas em 1540, 1489 e 1444 cm⁻¹. Esses novos sítios ácidos foram originados pela interação entre os grupos OH e as espécies de W dentro dos poros da zeólita, assim como o WO₃ na superfície externa, como comprovado pelas medidas de área superficial. A quantidade relativa desses sítios pode ser estimada pela razão de sítios de ligação de hidrogênio por sítios de Brønsted.

A interação entre o óxido e os sítios ácidos da zeólita bloqueou o acesso da piridina aos sítios mais fortes de Brønsted da USY, mas geraram novos sítios com força moderada, fato este observado com a análise térmica realizada após a adsorção de piridina.

Tabela 9. Número total de sítios ácidos determinados por análise de TG/DTG das amostras após adsorção gasosa de piridina.

Amostras	n_{py} (mmol g ⁻¹)
HUSY	0,98
2,5% WO ₃ /USY	0,81
6,0% WO ₃ /USY	0,81
11,4% WO ₃ /USY	0,74
16,2% WO ₃ /USY	0,72
20,5% WO ₃ /USY	0,70

Foi possível observar que entre 6,0 e 16,2% de WO₃ houve um decréscimo na quantidade de sítios ácidos de Brønsted, corroborando a idéia de que os sítios mais fortes da zeólita USY pura foram transformados em sítios ácidos de força moderada. Esses valores foram observados pelos valores da razão entre as áreas dos picos relativos aos sítios de Brønsted e ligação de hidrogênio (Tabela 10).

Tabela 10. Razão entre os sítios de ligação de hidrogênio (HB) e de Brønsted (B) nos catalisadores.

Catalisador	HB _{py} /B _{py}
HUSY	1,87
2,5%WO ₃ /USY	1,71
6,0%WO ₃ /USY	2,46
11,4%WO ₃ /USY	2,21
16,2%WO ₃ /USY	2,06
20,5%WO ₃ /USY	1,79

Os resultados apresentados com a análise de FTIR após a adsorção gasosa de piridina (Figura 37) mostraram um decréscimo nas bandas relacionadas a moléculas de piridina ligadas a sítios de Brønsted em 1540 e 1490 cm⁻¹, e na banda relacionada à formação de ligações de hidrogênio, em 1444 cm⁻¹.

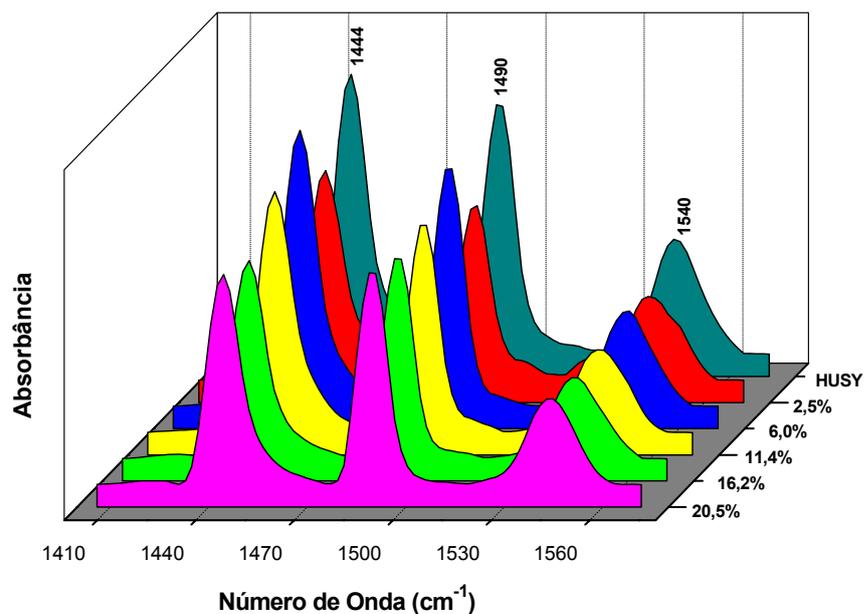


Figura 37. Espectros de FTIR das amostras WO_3/USY , após adsorção gasosa de piridina.

3.1.2.3 WO_3/BEA

Os catalisadores utilizando a matriz HBEA foram sintetizados com 2,2; 5,3; 10,1; 14,5 e 18,4% de WO_3 , a fim de verificar a influência do óxido nas propriedades dessa zeólita.

Analisando os espectros de FTIR das amostras pode-se observar que apenas leves mudanças ocorreram nos padrões de absorção após a impregnação do WO_3 e calcinação a 550 °C por 8 h (Figura 38). No estudo realizado, não foram identificadas modificações consideráveis nas bandas em torno de 620, 575 e 520 cm^{-1} , relativas às vibrações dos anéis dessa zeólita.¹⁵

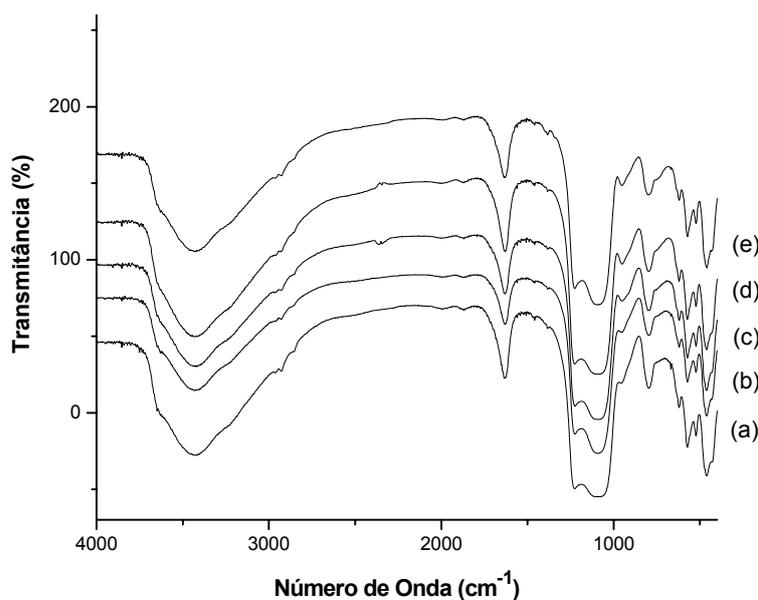


Figura 38. Espectros de FTIR das amostras dos catalisadores WO₃/BEA após calcinação (550 °C/ 8 h) contendo: (a) 2,2%; (b) 5,3%; (c) 10,1%; (d) 14,5%; (e) 18,4% de WO₃.

A Tabela 11 apresenta os dados de densidade superficial e propriedades texturais obtidos para as amostras sintetizadas com a zeólita HBEA. Como observado nas outras zeólitas, o tratamento térmico inicial causou um decréscimo na área superficial total na forma protônica da zeólita HBEA, quando comparada ao valor obtido com a forma amoniacal analisada pela Zeolyst ($S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

As amostras contendo WO₃ apresentaram um decréscimo regular na área superficial como resultado de uma perda de área superficial da zeólita HBEA pela presença de espécies WO₃. O decréscimo na área superficial externa e o leve aumento nos volumes de microporo indicam que as espécies de tungstênio foram depositadas preferencialmente na área externa dessa zeólita.

Tabela 11. Propriedades texturais, densidade superficial de tungstênio e cobertura de monocamada calculada para as amostras com a zeólita BEA calcinadas a 550 °C/ 8 h/ ar.

Parâmetros	Catalisadores (%) WO ₃ /BEA					
	0	2,2	5,3	10,1	14,5	18,4
Área Superficial (m ² g ⁻¹) ^a	589,22	485,63	443,41	443,27	401,46	424,77
Área de Microporo (m ² g ⁻¹) ^b	159,28	302,09	259,93	294,53	258,54	283,83
Volume de Poro Total (cm ³ g ⁻¹) ^c	0,90	0,79	0,79	0,69	0,76	0,68
Volume de Microporo (cm ³ g ⁻¹) ^b	0,07	0,14	0,12	0,13	0,11	0,13
Área Superficial Externa (m ² g ⁻¹) ^b	429,94	183,54	183,47	148,75	142,92	140,94
Densidade Superficial (W-atoms nm ⁻²) ^d	0	0,12	0,31	0,59	0,94	1,13
Cobertura de monocamada de WO ₃ ^e	0	0,03	0,08	0,14	0,20	0,29

^a Calculado por BET.

^b Calculado por t-plot.

^c Calculado a partir da isoterma de desorção a $p/p_0=0,973$.

^d Densidade superficial = $[(\text{WO}_3\%/100) \times 6,023 \times 10^{23}] / [\text{MM}_{\text{WO}_3} \times \text{BET surface area} \times 10^{18}]$.⁹⁷

^e Cobertura de monocamada = $[(\% \text{WO}_3) \times (6,023 \times 10^{23}) \times 0,580 \times 10^{-18}] / [231,85 \times (\% \text{HBEA}) \times \text{BET}_{\text{HBEA}}]$.⁹⁸

A deposição do óxido na área superficial externa dessa zeólita também pode ser comprovada por análise no DRX. Com a análise dos difratogramas dos materiais sintetizados (Figura 39), verificou-se ainda que após a impregnação do WO₃ na zeólita HBEA o padrão de cristalinidade das amostras foi modificado. Com 10,1% do óxido, já foi possível observar a presença de picos característicos do WO₃. Apesar disso, nota-se que a largura a meia altura desses picos é bem maior quando comparado com o WO₃ puro, e desse modo, podemos inferir que o tamanho das partículas suportadas seja pequeno.

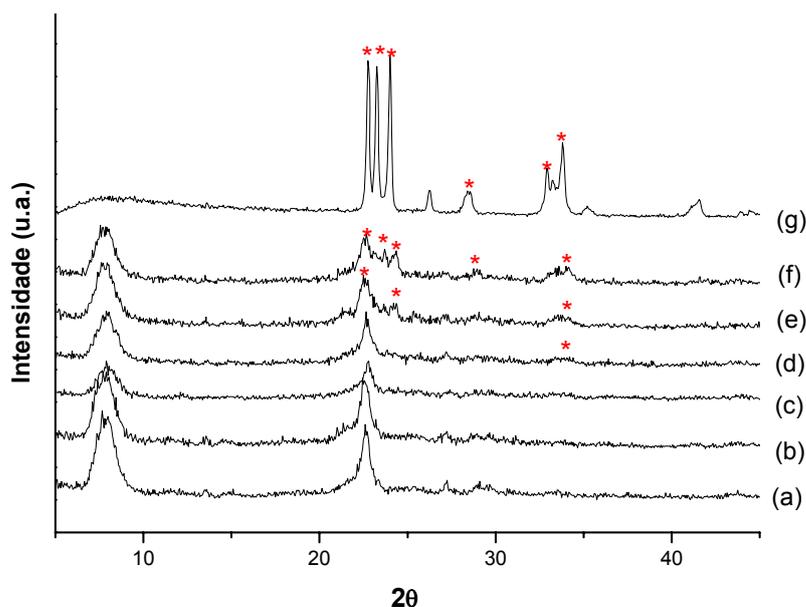


Figura 39. DRX das amostras. (a) HBEA pura calcinada (550 °C / 8 h / ar); WO₃/BEA contendo (b) 2,2 %; (c) 5,3 %; (d) 10,1 %; (e) 14,5 %; (f) 18,4 % e (g) WO₃ puro.

Os dados da caracterização ácida podem ser observados nas Tabelas 12 e 13. Embora a quantidade total de piridina adsorvida tenha sido menor nos materiais incorporados com WO₃, a relação entre as bandas Brønsted/Lewis revelou um aumento relativo substancial do número de sítios ácidos de Brønsted após a impregnação do óxido. Com 10,1% de WO₃ observou-se a maior proporção de sítios ácidos de Brønsted, proporcionada pela presença dessas espécies na estrutura. Aparentemente, observa-se que com a incorporação do óxido há uma leve diminuição no perfil de acidez de Lewis desses catalisadores, e a acidez de Brønsted se torna mais pronunciada.

A zeólita HBEA apresenta uma característica peculiar. Devido ao seu alto grau de deformabilidade, a presença de espécies ácidas na superfície desse material, mesmo em condições não muito severas, pode provocar a formação de espécies de alumínio octaédricas (EFAL) ou flexíveis em sua estrutura. Como consequência, há uma nova distribuição ácida nessas condições.

Tabela 12. Quantidade de piridina gasosa adsorvida nos catalisadores WO₃/BEA.

Amostra	Quantidade de piridina adsorvida (mmol g ⁻¹)
HBEA	0,61
2,2 % WO ₃ / BEA	0,54
5,3 % WO ₃ / BEA	0,53
10,1 % WO ₃ / BEA	0,51
14,5 % WO ₃ / BEA	0,48
18,4 % WO ₃ /BEA	0,49

Tabela 13. Razão B_{py}/L_{py} determinada por FTIR.

Concentração de WO ₃ /BEA (%)	B _{py} /L _{py} *
0	0,47
2,2	0,57
5,3	0,55
10,1	0,72
14,5	0,48
18,4	0,61

*B_{py}/L_{py} = (A_B/A_L). (ε_L/ε_B); onde B_{py} = concentração de sítios ácidos de Brønsted (banda em 1545 cm⁻¹), L_{py} = concentração de sítios ácidos de Lewis (banda em 1451 cm⁻¹), (A_B/A_L) = razão entre as absorvâncias das bandas dos sítios de Brønsted (A_B) e de Lewis (A_L), (ε_L/ε_B) = razão entre os coeficientes de absorvidade molar (ECR) dos sítios de Lewis (ε_L) e de Brønsted (ε_B).

Yang e Xu ¹⁰⁹ reportaram resultados experimentais comprovando que, devido ao alto grau de deformabilidade da zeólita HBEA, a distorção e a tensão da estrutura zeolítica ocorre quando prótons (que possuem alta eletroafinidade) estão localizados em sítios de troca iônica, levando a uma quebra de ligações Al-O e a remoção de Al. Assim, esta zeólita está sujeita a desaluminação em meios ácidos brandos. Por outro lado, essa alta deformabilidade também resulta numa relaxação da estrutura da zeólita quando o próton é substituído por outro cátion, e dessa forma as espécies de Al fora da rede também podem voltar para a estrutura, permitindo a reinserção dessa espécie. Considerando o fato de que o ácido tungstístico gerou uma leve acidez no meio reacional durante a síntese dos materiais, é possível que tenha gerado espécies de Al dicoordenadas, tricoordenadas, ou até mesmo tetracoordenadas na estrutura dessa zeólita, as quais deram origem a novos ambientes químicos. Esses novos ambientes provavelmente geraram sítios ácidos de Brønsted mais pronunciados nos catalisadores WO₃/HBEA (Figura 40).

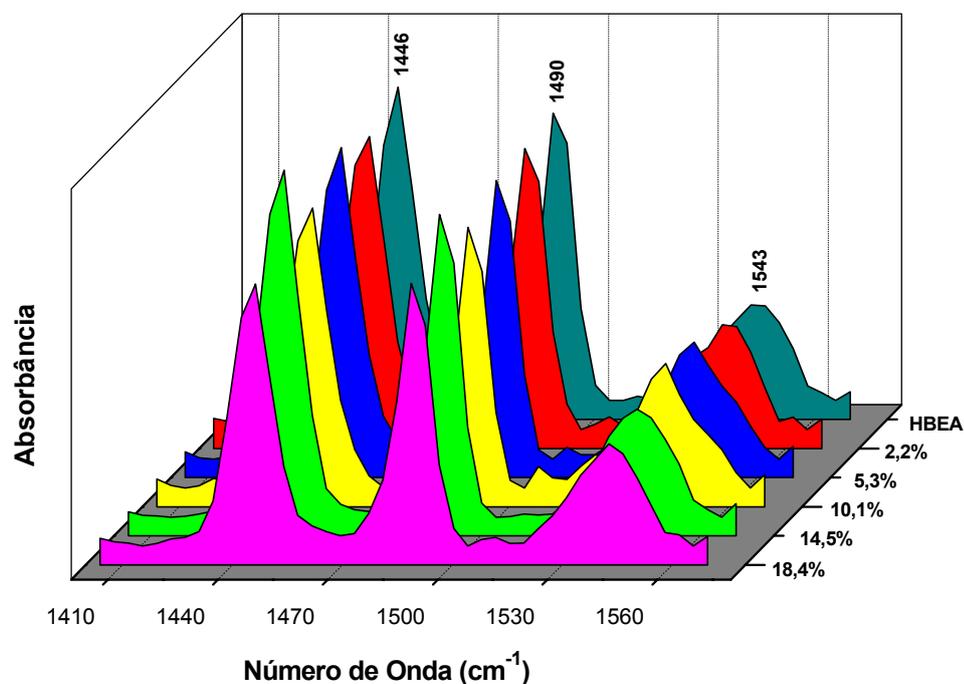


Figura 40. Espectros de FTIR das amostras WO₃/BEA após adsorção gasosa de piridina.

3.1.2.4 Si-MCM-41

A análise do difratograma de raios X do material calcinado (Figura 41) mostrou o padrão característico da Si-MCM-41 com três picos principais: uma reflexão forte em $2,6^\circ$ relacionada com o plano (100) e duas reflexões menos intensas em $4,4^\circ$ e $5,1^\circ$, relacionadas com os planos (110) e (200), respectivamente.⁵ As duas últimas reflexões indicam que o material sintetizado é composto de um arranjo hexagonal altamente ordenado.¹¹⁰

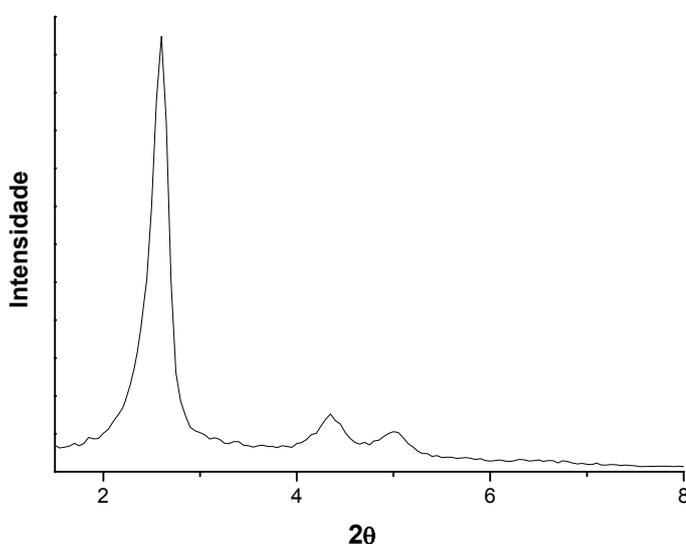


Figura 41. DRX da amostra de Si-MCM-41 sintetizada.

Tamanho de partícula é outra propriedade importante de materiais mesoporosos como a Si-MCM-41. Pequenos tamanhos de partícula apresentam elevadas razões de área superficial interna e externa, contornando dessa forma possíveis limitações difusionais. O material sintetizado apresentou um tamanho de partícula médio de 53,60 nm quando calculado usando a largura a meia altura da reflexão em (100) aplicando a equação de Scherrer.¹¹¹

Tabela 14. Propriedades físico-químicas da Si-MCM-41 (550 °C / 5 h / ar), sílica gel (28 °C por 12 h em vácuo) determinadas por DRX e medidas de adsorção/dessorção gasosa de N₂.

Parâmetros	Si-MCM-41	Sílica Gel	ZSM-5
d ₁₀₀ (nm)	3,40	-	-
a ₀ (nm)	3,93	-	-
Tamanho de Poro (nm)	2,8	17,4	0,55
Espessura da parede (nm) ^b	1,67	-	-
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	848	276	403
Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)	0,71	1,20	0,26

a- $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

b- Espessura da parede = $a_0 - \text{Tamanho de Poro}$.³²

A área superficial, tamanho de poro e volume de poros do material estão mostrados na Tabela 14, assim como os dados da sílica gel e da zeólita ZSM-5 para comparação. Uma isoterma do tipo IV (de acordo com a classificação da IUPAC) foi observada para a Si-MCM-41 (Figura 42).

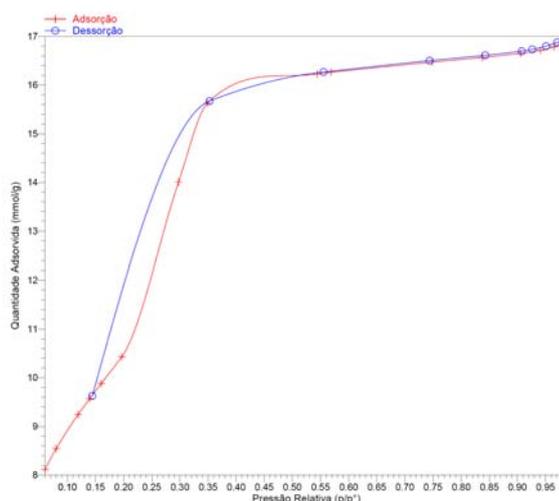


Figura 42. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da Si-MCM-41 calcinada (550 °C/ 5 h/ ar).

A amostra apresentou uma forte absorção a pressão relativa $P/P_0 = 0,35$, que é característica de materiais mesoporosos. Isso indica a presença de condensação capilar em poros uniformes. A isoterma apresenta histerese do tipo H1 (de acordo com a classificação da IUPAC), a qual está associada com materiais porosos compostos de partículas esféricas uniformes.¹¹²

Para a superfície macroporosa da sílica gel, uma isoterma do tipo II foi observada, onde a condensação capilar ocorre a pressão relativa próxima a um. Já a zeólita ZSM-5 apresentou uma combinação de isotermas do tipo I e IV, a qual indica a presença de microporos e mesoporos na superfície do material (Figura 43).¹²

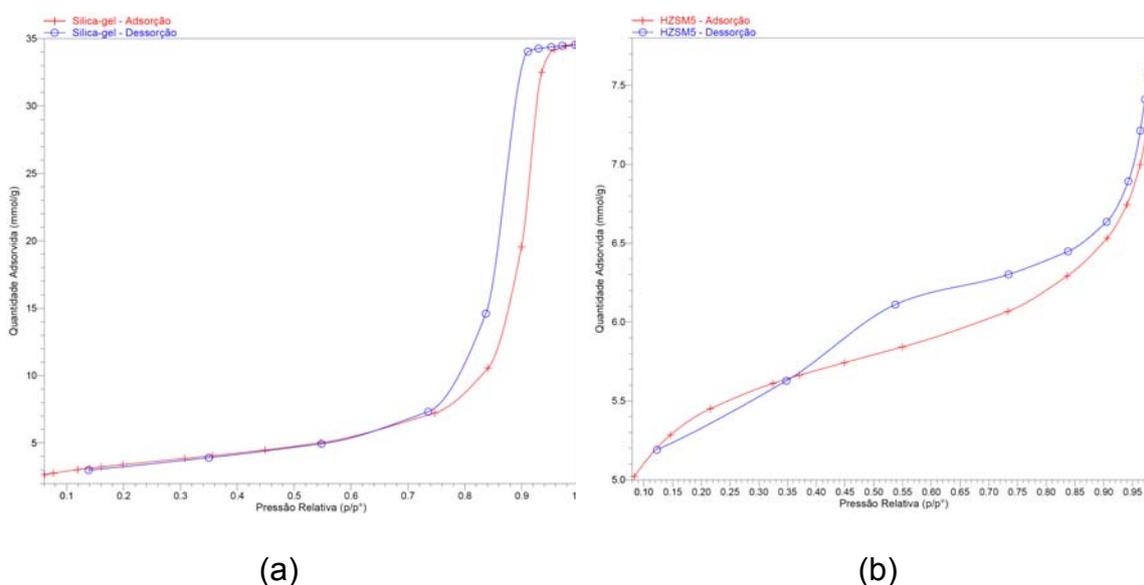


Figura 43. Isotermas de BET da adsorção/dessorção da (a) sílica-gel e (b) HZSM-5.

O espectro de FTIR da amostra de Si-MCM-41 sintetizada (Figura 44) mostrou bandas relacionadas aos modos de estiramento C-H em 2958, 2927 e 2855 cm^{-1} ; e bandas relacionadas a vibrações C-H em 1488 e 1479 cm^{-1} , que são associadas com a longa cadeia carbônica das moléculas de template. As bandas em 1243 e 1087 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento assimétrico das pontes Si-O-Si. Já as bandas em 460 e 808 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações Si-O-Si das pontes e da sílica livre respectivamente, como reportado previamente por Ghiaci *et al.*¹¹³ Após o procedimento

de calcinação (550 °C por 5 h) as bandas relativas ao template desapareceram claramente.

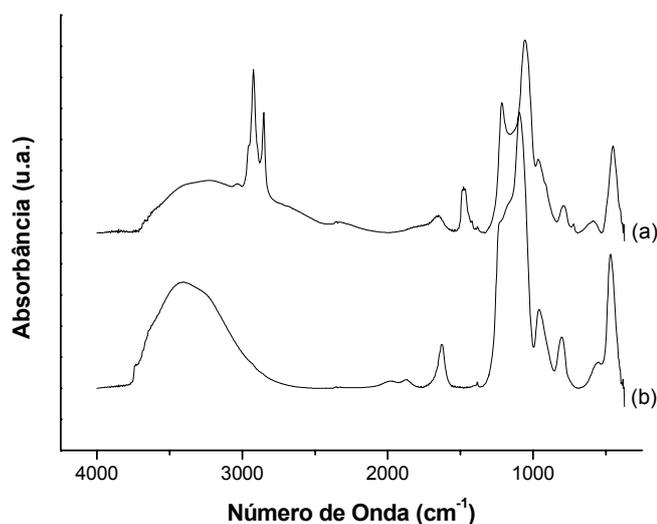


Figura 44. Espectros de FTIR das amostras (a) Si-MCM-41 sem calcinar; (b) calcinada a 550 °C por 5 h em ar.

As análises por TG/DTG/DTA foram realizadas, e três etapas de decomposição térmica da Si-MCM-41 foram analisadas. Entre 114 e 253 °C, um processo endotérmico foi atribuído a eliminação de Hofmann da trimetilamina, que leva a formação de cadeias carbônicas. A perda de massa entre 253 e 312 °C foi relacionada ao processo exotérmico correspondente a sucessiva fragmentação das cadeias carbônicas. Finalmente, acima de 312 °C foi observada a oxidação dos componetes carbônicos remanescentes do template a CO₂ e H₂O.¹¹⁴

Uma atenção especial foi dada a perda de água entre 20 e 114 °C. Acima de 403 °C, a condensação de grupos silanóis foi observada, e em cerca de 550 °C uma perda total de 3,7% foi obtida. Esses dados mostram que a temperatura ideal para o procedimento de calcinação era 550 °C, e por essa razão essa temperatura foi empregada no tratamento térmico da amostra. Esse é um importante parâmetro que terá influência direta nos dados de acidez, os quais serão discutidos mais adiante.

As Figuras 45 e 46 mostram os resultados obtidos por MAS-RMN de ^{29}Si . Após a deconvolução de cada espectro, foram obtidas as áreas relativas a cada sinal, e a partir desses dados foi possível calcular importantes parâmetros do material estudado incluindo grau de condensação, proporção relativa dos ambientes de silício e porcentagem molar de grupos silanóis.¹¹⁵⁻¹¹⁷

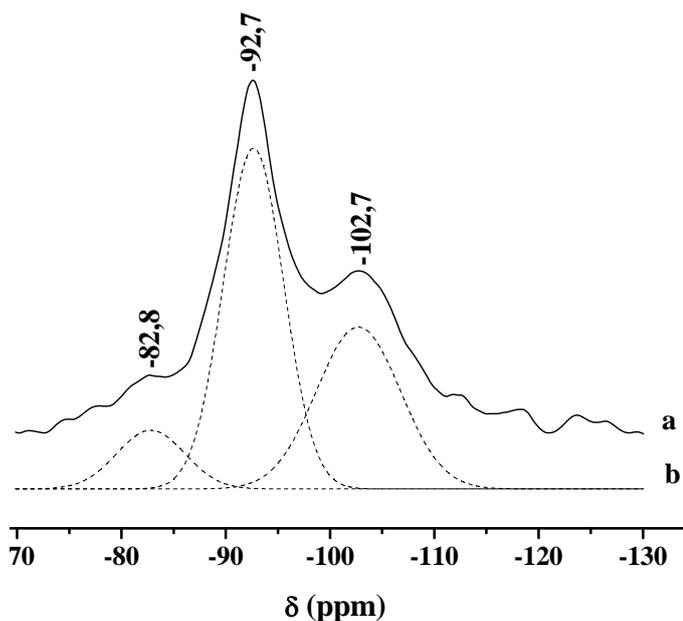


Figura 45. Espectro de MAS-RMN de ^{29}Si da amostra: (a) Si-MCM-41 sem calcinar; (b) deconvoluído.

Os deslocamentos químicos em -107, -94 e -87 ppm são relacionados aos ambientes Q^4 , Q^3 e Q^2 , isto é: $\text{Si}(4\text{Si})$, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$ e $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{OH})$, respectivamente.^{86, 118, 119} Os dados mostrados na Tabela 15 indicam que os ambientes químicos foram afetados pelo procedimento de calcinação.

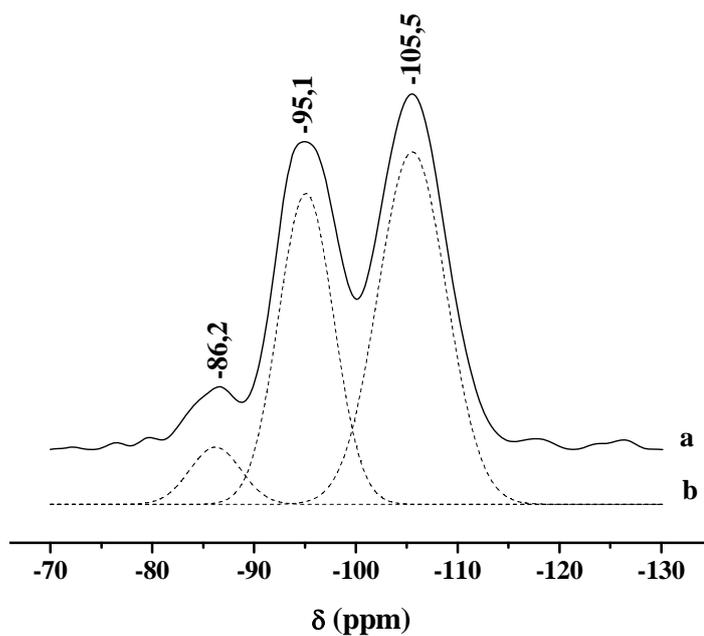


Figura 46. Espectro de MAS-RMN de ^{29}Si da amostra: (a) Si-MCM-41 calcinada a 550 °C/ 5 h/ ar; (b) deconvoluido.

Tabela 15. Proporção relativa dos diferentes ambientes químicos do silício determinados por MAS-NMR de ^{29}Si .

Amostra	Proporção relativa dos ambientes químicos (%)				SiOH (mol%-Si) ^b
	Q ²	Q ³	Q ⁴	(Q ³ +Q ²)/Q ⁴ ^a	
	Si-MCM-41 (sem calcinar)	10,4	53,9	35,7	
Si-MCM-41 (550 °C/5 h)	6,6	38,8	54,6	0,8	52,0

a. Grau de condensação.

b. Quantidade relativa de grupos silanóis = $[(2Q^2+Q^3)/(Q^2+Q^3+Q^4)] \times 100$.⁸⁶

O tratamento térmico empregado causou um decréscimo no grau de condensação, que está relacionado a desidroxilação de grupos silanóis na superfície da Si-MCM-41 e ao aumento da condensação. Como consequência pode-se observar também um decréscimo na porcentagem de grupos silanóis totais. De fato, os ambientes Q^4 aumentam, enquanto os ambientes Q^2 e Q^3 diminuem após a calcinação da amostra.

O espectro de DRIFTS foi usado para observar as bandas OH do material sintetizado, e pode ser observado na Figura 47. A banda em torno de 3730 cm^{-1} foi atribuída a grupos silanóis livres na superfície externa da Si-MCM-41, e uma banda larga em 3600 cm^{-1} foi assinalada como grupos silanóis da superfície com ligações de hidrogênio.¹²⁰⁻¹²² Esse resultado está de acordo com os dados de MAS-RMN de ^{29}Si , nos quais as linhas relacionadas as espécies Q^2 e Q^3 indicam a presença de grupos silanóis geminais e isolados.

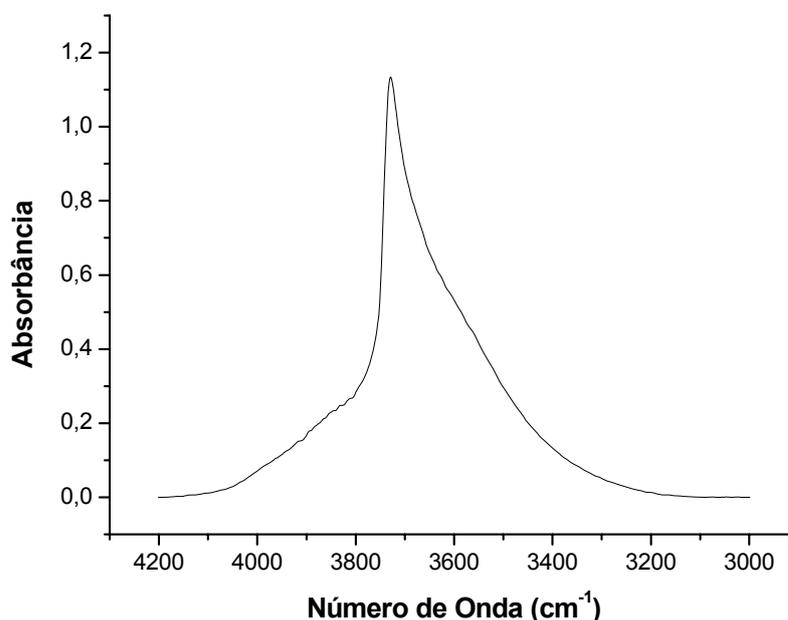


Figura 47. Espectro de DRIFTS da Si-MCM-41 calcinada a $550\text{ °C}/ 5\text{ h/ ar}$.

A acidez da Si-MCM-41 foi investigada por três experimentos: adsorção gasosa de piridina, adsorção líquida de piridina e microcalorimetria em fase líquida. Sabe-se que a

adsorção de moléculas de piridina permite a determinação das propriedades superficiais dos materiais. Essas propriedades foram avaliadas pelo método Cal-Ad e estão relacionadas com a natureza ácida e estrutura dos sítios ativos. Já a adsorção gasosa de piridina está relacionada com a acidez total da superfície.

A piridina foi previamente usada como molécula prova para estudos de acidez na sílica gel e ZSM-5, que foram escolhidas para comparação com a Si-MCM-41. Nos estudos de FTIR após a adsorção de piridina, a ZSM-5 apresentou sítios de Brønsted e de ligação de hidrogênio, enquanto que na sílica gel, apenas sítios de ligação de hidrogênio foram observados.^{123,124} No presente estudo, o espectro de FTIR da Si-MCM-41 após a adsorção gasosa de piridina apresentou duas bandas em 1599 e 1447 cm^{-1} . Essas bandas são relacionadas a sítios de ligação de hidrogênio, e podem ser observadas na Figura 48.^{125,128}

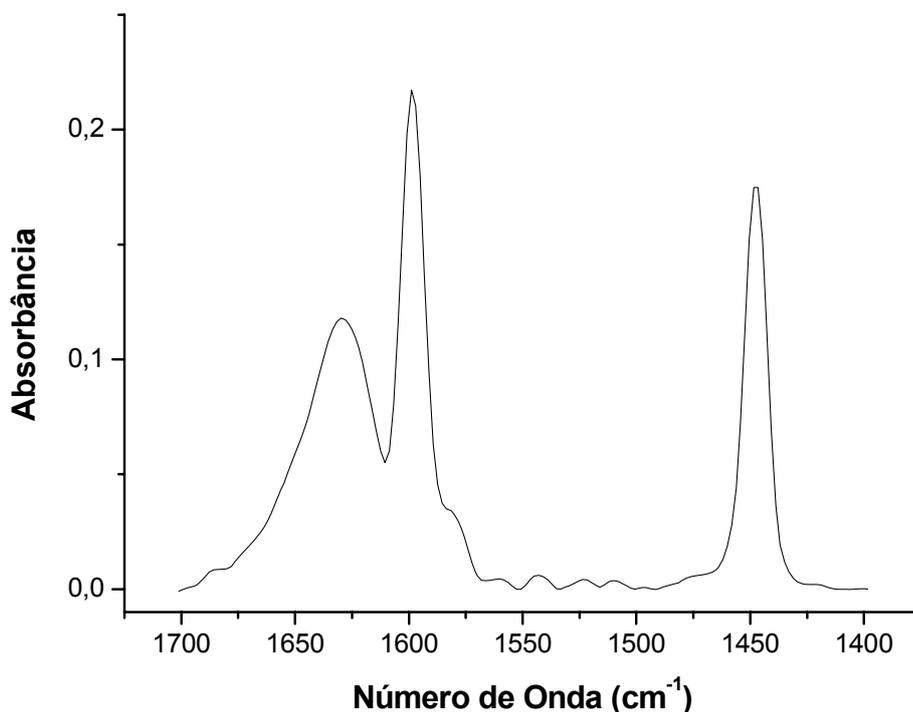


Figura 48. Espectro de FTIR da Si-MCM-41 após adsorção gasosa de piridina.

A banda em torno de 1640 cm^{-1} foi atribuída a água adsorvida durante a preparação da pastilha. Esses resultados estão de acordo com os dados de DRIFTS, pois a Si-MCM-41 possui apenas grupos Si-OH.^{38,122}

Baseado na isoterma da adsorção líquida de piridina (Figura 49), a quantidade total de piridina adsorvida foi $2,27\text{ mmol g}^{-1}$. Esse valor corresponde a 3,9% dos grupos OH que foram titulados em 1 g de Si-MCM-41 e está de acordo com o valor obtido pela análise térmica, a qual mostrou que a perda de massa relacionada aos grupos OH representava 3,7% da massa total da Si-MCM-41. Esses dados indicam que a titulação dos grupos OH disponíveis na superfície da peneira molecular ocorre durante o experimento de adsorção.

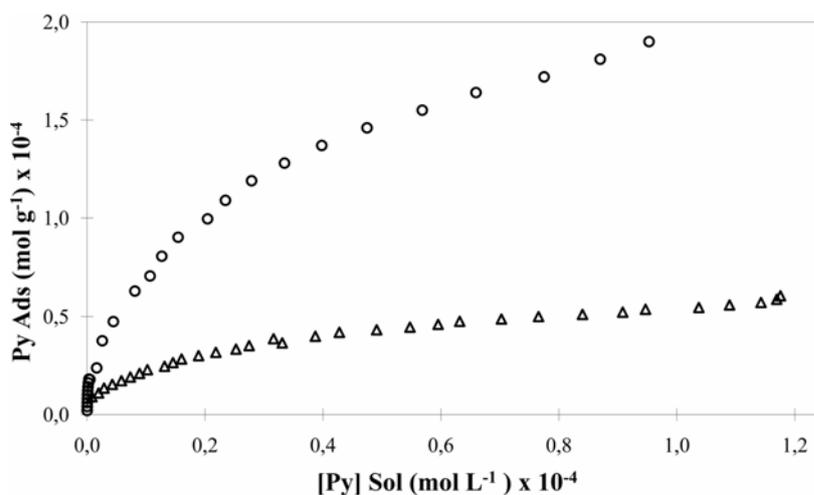


Figura 49. Adsorção líquida de piridina na sílica-gel (Δ) e na Si-MCM-41 (o).

Os resultados de Cal-Ad obtidos pela combinação das isotermas de adsorção líquida de piridina e das curvas calorimétricas revelaram um melhor ajuste usando um modelo de um sítio. Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 16, e mostrou valores de $n_1 = 2,27\text{ mmol g}^{-1}$ e $\Delta H_1 = -95,3\text{ kJ mol}^{-1}$. Esse sítio está relacionado a três grupos silanóis adjacentes que podem se ligar através de ligações de hidrogênio

entre si (Tipo 1, vide Figura 51) e estão localizados predominantemente nos mesoporos. Embora um modelo de dois sítios também possa ser ajustado pelo método Cal-Ad, com $n_1 = 0,21 \text{ mmol g}^{-1}$ com $\Delta H_1 = -84,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; e $n_2 = 2,27 \text{ mmol g}^{-1}$ com $\Delta H_2 = -97,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, o erro associado com a quantidade do segundo sítio inclui o valor do primeiro sítio. Dessa forma, o ajuste matemático para a amostra Si-MCM-41 foi melhor representado por uma média desses dois sítios, ou seja, pelo modelo de um sítio (Figura 50).

Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos obtidos para Si-MCM-41, sílica gel e para a zeólita ZSM-5 usando a piridina como molécula prova.

Parâmetro	Si-MCM-41	Sílica gel ^{a,b}	ZSM-5 ^c
n_1 (mmol g ⁻¹)	2,27	0,86	0,042
K_1 (L mol ⁻¹)	$4,14 \times 10^3$	$1,76 \times 10^4$	$4,9 \times 10^6$
$-\Delta H_1$ (kJ mol ⁻¹)	95,3	52,7	176,1
$-\Delta G_1$ (kJ mol ⁻¹)	20,6	24,2	38,2
$-\Delta S_1$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	250	96	463
n_2 (mmol g ⁻¹)	-	0,86	0,53
K_2 (L mol ⁻¹)	-	$3,20 \times 10^2$	$2,30 \times 10^4$
$-\Delta H_2$ (kJ mol ⁻¹)	-	22,2	36,0
$-\Delta G_2$ (kJ mol ⁻¹)	-	14,3	24,9
$-\Delta S_2$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	26	37

a- Evacuado a 28 °C por 12 h sob vácuo.

b- Adaptada da referência [129].

c- Adaptada da referência [124].

A restrição às moléculas de piridina impostas pelos canais da Si-MCM-41, ou seja, o ordenamento de longo alcance, leva a maiores valores de ΔH e ΔS quando comparados à sílica gel. De acordo com Janchen *et al.*¹³⁰, a redução nas dimensões dos poros em materiais a base de silício aumenta os valores iniciais de entalpia devido a interações dispersivas. Essa informação deve ser levada em consideração para comparar corretamente os calores de adsorção de bases como medida de acidez.¹³⁰

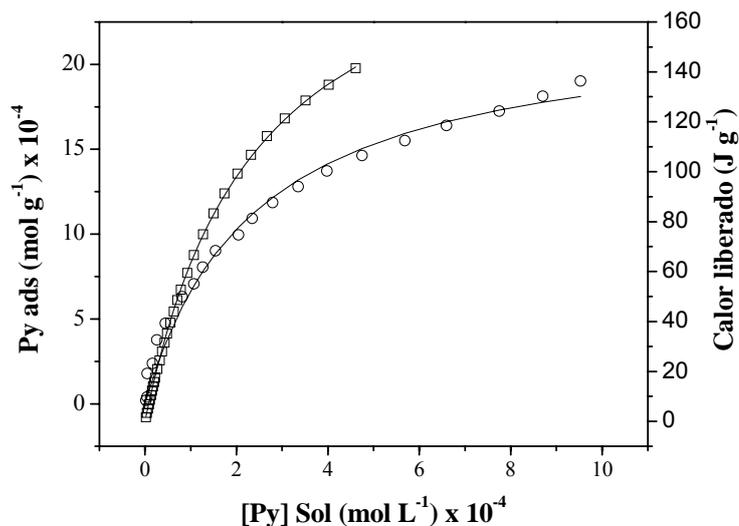


Figura 50. Isotermas de calorimetria (□) e de adsorção em fase líquida (o) ajustadas para um sítio (—) para a Si-MCM-41.

Drago *et al.*¹³¹ estudaram a adsorção de diversas moléculas prova em diferentes materiais (carbonáceos, zeólitas e sílica) e mostraram que para o mesmo tipo de sítio discutido aqui, a redução do tamanho de poro leva a uma diminuição do valor da constante de equilíbrio devido a contribuições entrópicas desfavoráveis advindas de restrições impostas pelo “pacote adsortivo” e por interações com as paredes dos canais. Isso explica porquê a constante de equilíbrio para a Si-MCM-41 ($K_1 = 4,14 \times 10^3$) é menor do que para a sílica gel.

Chronister e Drago reportaram os dados termodinâmicos da análise de Cal-Ad da sílica gel evacuada a 200 °C.^{89,123} Os valores revelaram dois diferentes sítios reativos para a sílica gel: $n_1 = 1,12 \text{ mmol g}^{-1}$ com $\Delta H_1 = -23,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $n_2 = 1,30 \text{ mmol g}^{-1}$ com $\Delta H_2 = -13,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses sítios são resultado de uma distribuição de força de sítios ácidos que depende do ambiente dos grupos silanóis.

Os resultados de entalpia sugerem que existe um ambiente altamente polar dentro dos canais da Si-MCM-41. Esse ambiente é provavelmente devido ao alinhamento dos

grupos hidroxila nas paredes dos mesoporos. Um campo elétrico permanente está presente dentro dos poros da Si-MCM-41, pois os dipolos estão fixos pela estrutura rígida desse material. O alto valor de entropia calculado para o sítio da amostra ($\Delta S_1 = -250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) mostra que a molécula de piridina está mais fortemente adsorvida na superfície da Si-MCM-41 do que na superfície da sílica gel ($\Delta S_1 = -161 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta S_2 = -98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Esse dado confirma que o mesoporo sintetizado contém sítios ácidos mais fortes, embora os dois materiais apresentem a mesma composição atômica. Valores de entropia mais altos (ou seja, valores mais negativos) são relacionados com dois fatores: (a) a redução da entropia local da piridina devido a presença de um ambiente altamente polar nos poros; e (b) ao efeito de confinamento imposto pelos grupos silanóis dos canais.¹³²

Seddegi *et al.*¹³³ indicaram que a Si-MCM-41 possui melhor atividade para o craqueamento catalítico do polietileno quando comparado a sílica gel. Essa maior atividade está associada com a estrutura desse material mesoporoso. A atividade frente ao craqueamento catalítico aumentou devido a estrutura ordenada de longo alcance da Si-MCM-41.

De acordo com Drago⁸⁹, grupos silanóis isolados são ácidos mais fracos quando comparado aos clusters, os quais possuem pelo menos três grupos silanóis com ligações de hidrogênio exclusivas entre si. No estudo de Cal-Ad da sílica gel evacuada a 28 °C, parte dos sítios ácidos foi atribuída aos grupos silanóis do tipo I (n_1), e o restante (n_2) a grupos silanóis do tipo II (Figura 51).

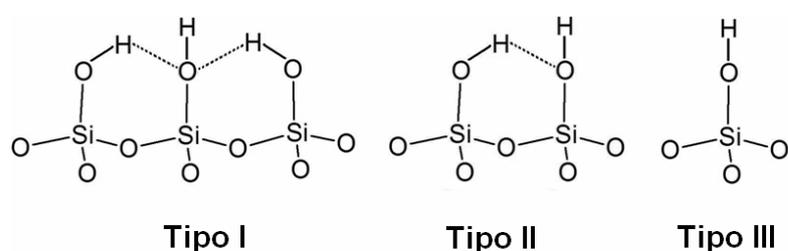


Figura 51. Tipos de grupos silanóis envolvidos nos sítios de ligação de hidrogênio.

Quando a mesma amostra é evacuada a 200 °C, apenas os tipos II e III foram encontrados na superfície da sílica. Esses resultados indicam que a proximidade dos grupos hidroxila na superfície da sílica resulta em uma elevada susceptibilidade a desidroxilação quando comparada aos grupos hidroxila nos poros hexagonais da Si-MCM-41.

A Si-MCM-41 evacuada a 200 °C mostrou sítios de ligação de hidrogênio mais fortes do que a sílica gel. Esses sítios foram assinalados como grupos silanóis vizinhos que foram conectados através de ligações de hidrogênio (tipo I). Esses sítios foram capazes de reter piridina a temperaturas mais elevadas do que quando comparados aos sítios da sílica gel (Figura 52).

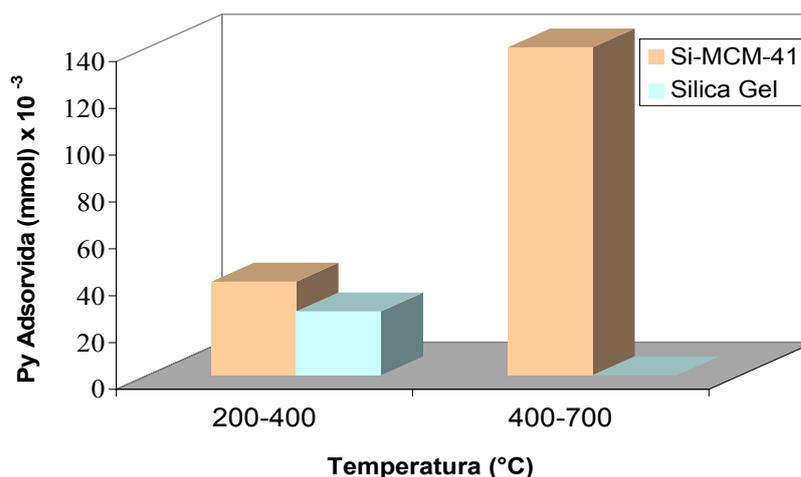


Figura 52. Distribuição de sítios ácidos em função da temperatura obtida por TG/TPD.

A estrutura hexagonal da Si-MCM-41 leva a interações mais fortes entre os grupos silanóis dentro dos poros através de um ordenamento a longo alcance. Como resultado, as propriedades ácidas desse material são consequência de efeitos indutivos entre grupos silanóis adjacentes, que são capazes de formar pontes, as quais são mais fortes do que as interações em silicatos amorfos.⁸⁹ Assim, uma análise dos parâmetros importantes envolvendo essas interações mostra que os sítios da Si-MCM-41 devem estar localizados primariamente dentro dos mesoporos. De fato, o espectro de FTIR da amostra

desidratada a 450 °C exibe uma banda larga relacionada aos grupos silanóis ligados por ligações de hidrogênio. Já a sílica gel apresentou apenas grupos silanóis isolados. Em adição, as medidas de MAS-RMN de ^{29}Si revelaram um elevado conteúdo de espécies silanol (53,3%) na estrutura da Si-MCM-41 (para ambientes Q^2 e Q^3). O número de sítios de ligação de hidrogênio encontrado por Cal-Ad é muito maior do que na sílica gel. Um estudo mostra que a maior área superficial e o maior volume de poros é responsável pela maior atividade do catalisador Pt/Si-MCM-41 quando comparada ao catalisador Pt/SiO₂.¹³⁴

Medidas de TG/TPD confirmaram esse resultado, sugerindo que a Si-MCM-41 é capaz de reter piridina a temperaturas maiores do que a sílica gel (de 400 a 600 °C). O diferente número de sítios ácidos encontrado pelo método Cal-Ad e por medidas de TG/TPD deve estar relacionada com as diferentes condições de adsorção de base, isto é, temperatura ambiente e a 100 °C respectivamente.

Ocelli *et al.*¹³⁵ estudaram a acidez de materiais mesoporosos por análises de microcalorimetria, usando NH₃ como molécula prova. Os resultados apresentados confirmam que a densidade e a força dos sítios ácidos na sílica gel são consideravelmente menores do que quando medidos na Si-MCM-41.

3.2 Reações de Esterificação

3.2.1 WO₃/ZSM-5

As reações de esterificação realizadas industrialmente são usualmente catalisadas por ácidos minerais, como ácido sulfúrico e ácido *p*-toluenosulfônico. Embora a atividade seja elevada, vários problemas estão associados ao seu uso, como por exemplo sua natureza corrosiva, a dificuldade de separação após a reação, entre outros.¹³⁶

As zeólitas têm sido usadas em reações de esterificação como uma alternativa, e provam ser catalisadores ativos para reações de esterificação. Segundo Peters¹³⁶, o sucesso na aplicação desses materiais está relacionado com a forte acidez de Brønsted, que pode ser controlada (em uma certa faixa de força) e combinada com uma boa resistência térmica, permitindo a realização de reações a altas temperaturas.

Vários estudos reportam que a atividade de catalisadores sólidos ácidos na transesterificação de óleos vegetais (para produção de biodiesel) é maior do que catalisadores básicos quando o conteúdo de ácidos graxos livres é maior que 1%.¹³⁷

Os dados reportados por Ghesti *et al.*¹³⁷ mostram a composição do óleo de soja, largamente usado em reações de transesterificação para produção de biodiesel (Tabela 17). Segundo esse estudo, cerca de 27% do óleo de soja é composto por ácido oléico, perdendo apenas para o ácido linoléico, que está presente em 53,7% no óleo de soja.

Tabela 17. Composição do óleo de soja determinada por CG-FID.

Ácido Graxo ^a	Composição (wt %) ^a
Palmítico	11,6
Esteárico	3,2
Oléico	27,0
Linoléico	53,7
Linolênico	4,5

a. adaptada da referência [137].

Dentre os ácidos apresentados na tabela, o ácido oléico é o mais usado em testes de esterificação, e por essa razão foi usado nos testes de esterificação com etanol realizados nesse estudo.

Após a caracterização estrutural, os catalisadores contendo a zeólita HZSM-5 modificada com WO₃ foram aplicados a reação de interesse para analisar a atividade catalítica desses materiais. Os resultados podem ser verificados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados da reação de esterificação com os catalisadores de WO₃/ZSM-5.

Concentração de WO ₃ / ZSM-5 (%)	Rendimento do Éster de Etila (%) ^{a, b}	TON ^c
0	91,74	33,14
2,1	82,64	71,36
5,2	84,03	72,56
9,9	72,46	67,51
14,1	76,92	68,08
18,0	83,33	79,73

a. Rendimento do éster de etila calculado por RMN de ¹H.

b. Condições experimentais: temperatura da reação = 200°C; tempo = 2 h; 10% de catalisador.

c. $Turnover\ number = [(massa_{etil\ oleato} \times \%Convers\ão/100)/(MM_{etil\ oleato})]/[n^{\circ}\ total\ de\ s\itios\ \acute{a}cidos]$

Segundo Peters¹³⁶, a atividade catalítica de um sítio ácido depende do ambiente químico destes sítios, assim como da hidrofobicidade da zeólita. Além disso, a difusão das moléculas até o sítio ativo pode se tornar um processo limitante em sólidos ácidos, como é o caso da zeólita HZSM-5.

A zeólita HZSM-5 possui cerca de 60% da sua área superficial total no interior das cavidades, ou seja, a maior parte dos seus sítios ativos se encontra no interior dos poros.

Um estudo de acidez realizado por Drago *et al.*¹²⁴ revelou que apenas 6% dos sítios ácidos da HZSM-5 estão localizados na superfície externa da zeólita, sendo que os outros 94% estão localizados nos canais. Segundo esse estudo, todos os sítios mais fortes de Brønsted, e uma pequena parcela dos sítios ligação de hidrogênio, estão localizadas nos “bolsos” ou “esquinas” que existem nos canais sinusoidais da zeólita (com 5,5 Å). Em adição, os sítios de ligação de hidrogênio existem nos canais retos dessa zeólita.

Os dados apresentados na Tabela 18 revelam que a presença do WO_3 na zeólita conduziu a um aumento global no rendimento do éster. Embora a presença do óxido impregnado no material tenha causado uma obstrução dos poros, houve uma interação positiva com sítios mais fortes da zeólita. A nova distribuição de sítios ácidos aparentemente compensou esse impedimento estérico causado pela presença do WO_3 , e esse fato trouxe como consequência um aumento no TON de todos os materiais em relação à HZSM-5 pura. Dentre eles, o material contendo a maior quantidade de WO_3 (18,0% do óxido) revelou o melhor resultado entre os materiais sintetizados com essa zeólita.

Além disso, a perda dos sítios mais ácidos de Brønsted causada pela interação com as espécies do óxido foi outro fato importante que teve relação direta com o rendimento da reação de esterificação (seção 3.1.2.1).

3.2.2 WO_3 /USY

As reações de esterificação possuem baixas constantes de equilíbrio, e por essa razão o uso de catalisadores é necessário para obter altos rendimentos. Geralmente, catalisadores ácidos de Brønsted são ativos para esse tipo de reação.

Considerando a natureza dos catalisadores contendo a zeólita HUSY modificada com WO_3 , esses materiais foram aplicados na reação de esterificação do ácido oléico com etanol. Os experimentos realizados com esses materiais foram feitos a 200 °C por 2 h em quatro ciclos reacionais consecutivos, e os dados foram apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Resultado da reação de esterificação usando os catalisadores de WO₃/USY.

Amostras	Conversão (%) ^{a,b}			
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
HUSY	73,91	65,79	53,48	30,77
2,5%WO ₃ /USY	74,63	75,19	72,46	62,73
6,0%WO ₃ /USY	80,00	74,26	60,37	66,01
11,4%WO ₃ /USY	75,76	65,58	66,89	68,75
16,2%WO ₃ /USY	78,74	68,97	66,89	60,37
20,5%WO ₃ /USY	77,95	69,72	63,46	64,97

d. Rendimento do éster de etila calculado por RMN de ¹H.

e. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; tempo = 2 h; 10% de catalisador.

Os resultados mostram claramente que os catalisadores modificados com WO₃ foram mais ativos que a zeólita HUSY. Mesmo a zeólita pura apresentando mais sítios ativos, a presença do WO₃ trouxe uma melhor distribuição de sítios ácidos para ativar as moléculas de ácido oléico. Outra característica interessante é que os catalisadores WO₃/USY mostraram conversão similar, apresentando 100% de seletividade para a produção do oleato de etila. Essa conversão é superior a sistemas descritos na literatura usando o mesmo tempo reacional.⁹⁸

As conversões similares apontam que o equilíbrio foi próximo a 2 h de reação para todos os sistemas. Para calcular a atividade catalítica intrínseca dos materiais WO₃/USY, a cinética da reação foi avaliada sob uma faixa de conversão mais baixa, utilizando apenas 1 h de reação (Tabela 20).

Tabela 20. Resultados da esterificação com 1 h de reação e cálculo de *turnover frequency*.

Catalisador	Conversão (%) ^a	TOF ^b
HUSY	26,9	9,70
2,5%WO ₃ /USY	47,6	20,82
6,0%WO ₃ /USY	50,3	21,96
11,4%WO ₃ /USY	57,6	27,57
16,2%WO ₃ /USY	45,9	22,59
20,5%WO ₃ /USY	41,8	21,14

a. Condições experimentais: razão molar ácido oléico/etanol = 1:6, temperatura = 200 °C e 10% de catalisador.

b. *Turnover frequency* = mol_{EO} mol⁻¹ n_{i py} h⁻¹, onde n_{i py} é a quantidade de piridina adsorvida antes da reação.

A Tabela 20 mostra os cálculos de TOF (*turnover frequency*) para todos os catalisadores testados. Sob essa nova condição reacional, fica claro que o catalisador contendo 11,4% de WO₃ apresentou os melhores resultados, sendo o mais ativo entre os demais materiais.

Analisando a Tabela 21 é possível notar que a amostra contendo 11,4% de WO₃ foi a que menos perdeu acidez após os quatro ciclos reacionais, mantendo o seu desempenho constante durante todo o processo.

Tabela 21. Número total de sítios ácidos nas amostras determinado por análise de TG/DTG das amostras, antes e depois dos quatro ciclos de reação.

Catalisador	n_{iPy}^a (mmol/g)	n_{fPy}^b (mmol/g)	Perda de acidez (%)
HUSY	0,98	0,76	22,4
2,5% WO ₃ /USY	0,81	0,66	18,5
6,0% WO ₃ /USY	0,81	0,64	21,0
11,4% WO ₃ /USY	0,74	0,66	10,8
16,2% WO ₃ /USY	0,72	0,60	16,7
20,5% WO ₃ /USY	0,70	0,55	21,4

a- Total de piridina adsorvida antes das reações, número inicial (n_{iPy})

b- Total de piridina adsorvida depois das quatro reações, número final (n_{fPy})

Esse comportamento pode estar relacionado com a estabilidade do catalisador modificado frente a presença de água, proporcionada pelo WO₃. Zeólitas com baixa razão Si/Al são rapidamente desativadas pela presença de água do meio reacional devido ao seu alto caráter hidrofílico. Provavelmente, a água gerada durante a reação desativou a zeólita pura, e como consequência observou-se esse baixo rendimento. Ghesti *et al.*¹³⁷ reportaram que em reações de esterificação, a quantidade de água alcança cerca de 5,5% em massa do produto final, comprovando o fato de que a parcela de água formada é suficientemente grande para desativação dos sítios mais fortes dessa zeólita.

Os espectros adquiridos após a adsorção gasosa de piridina revelaram a distribuição de sítios ácidos após os quatro ciclos de reação. É possível notar pela Figura 53 que após as reações todas as amostras apresentaram uma leve variação no perfil dos sítios ácidos de Brønsted (1540 cm⁻¹). Os sítios de ligação hidrogênio também apresentaram leve variação, com exceção da amostra contendo 20,5% de WO₃, onde ocorre a perda total desse tipo de sítio ácido. Comparando esse fato com o dado

apresentado na Tabela 21, é possível observar que esse foi o catalisador modificado com WO_3 que mais apresentou perda de acidez após os quatro ciclos catalíticos.

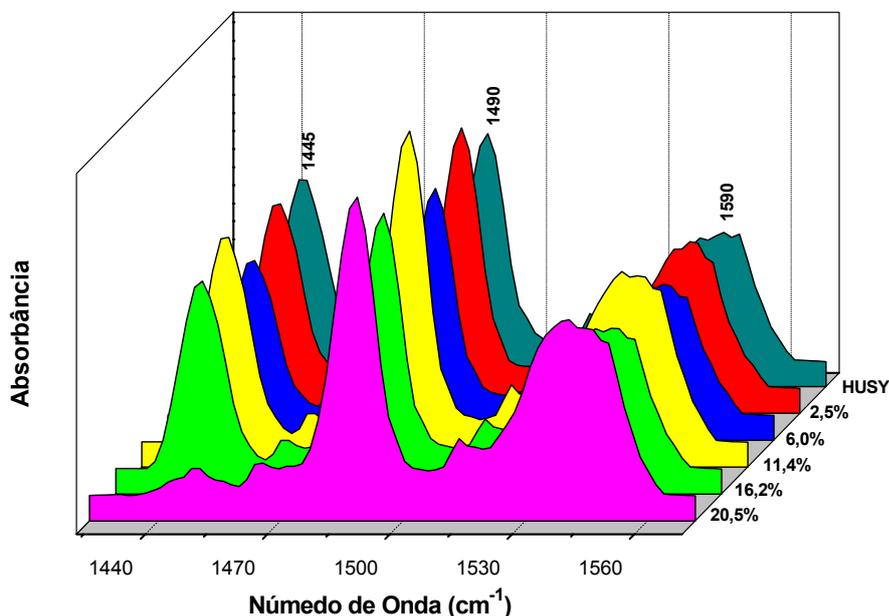


Figura 53. Espectros de FTIR das amostras após adsorção gasosa de piridina, realizada após os quatro ciclos de reação.

Aparentemente, a partir de uma determinada quantidade de óxido, os sítios mais fortes da zeólita são protegidos, deixando os sítios de ligação hidrogênio mais expostos para as moléculas de ácido oléico e etanol. Como esses sítios são menos fortes, eles facilmente foram desativados após os quatro ciclos de reação, sendo suprimidos para a ligação com a molécula de piridina.

De fato, apenas sítios de Brønsted deveriam ser envenenados após repetidos ciclos de reação, mas a incorporação do WO_3 protegeu esses sítios da desativação. O trabalho realizado por Caeiro *et al.*¹³⁸ revelou que o envenenamento dos sítios mais ativos da zeólita HUSY ocorre essencialmente nas supercavidades, e conseqüentemente os sítios ácidos de Brønsted localizados nessas estruturas são os mais atingidos, e perdem sua atividade rapidamente. Esse estudo também revela que a adsorção de moléculas de piridina pós-reação é um método impreciso para a determinação exata do decréscimo dos

sítios ácidos de Brønsted, e apenas uma monitoração dos grupos hidroxila de superfície determina essa quantidade restante de sítios após as reações.

Considerando que os sítios de Brønsted foram os sítios efetivamente responsáveis pela atividade do catalisador, a atividade global do material contendo 20,5% de WO_3 não foi muito afetada pelo decréscimo nos sítios de ligação hidrogênio, e esse fato não foi determinante para perda de atividade desse material.

3.2.3 WO_3/BEA

Devido a sua estrutura de canais e a suas propriedades peculiares, a zeólita HBEA tem sido alvo de estudos envolvendo processos catalíticos heterogêneos ácidos.

De acordo com Shu *et al.*³⁹ essa zeólita tem se mostrado um material com vários atributos para processos de transesterificação e esterificação. Isso se deve ao fato dessa zeólita ter sua acidez ajustável na sua forma protônica, afetando a eficiência desse material. Segundo os autores, é evidente que processos de transesterificação ocorrem em sítios ácidos de Brønsted, e que os mesmos podem ser moldados pela presença de sítios metálicos, gerando assim, um catalisador com acidez ideal para a reação desejada.

A zeólita HBEA na sua forma pura exibe atividade catalítica moderada para a reação de esterificação com o ácido oléico. Um estudo prévio realizado por Macedo¹⁶ mostrou que a atividade da zeólita HBEA frente a reação de esterificação do ácido oléico com o etanol é consideravelmente alterada pelo tratamento térmico realizado na zeólita (Tabela 22). Segundo esse estudo, aumentando a temperatura de 550° para 700 °C ocorre um incremento de aproximadamente 10% no rendimento do oleato de etila. Esse aumento possivelmente é devido a espécies EFAL geradas na zeólita HBEA tratada a 700 °C.

Tabela 22. Resultado do teste catalítico realizado com a zeólita HBEA tratada a diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Razão ácido:álcool ^a	Rendimento (%m:m)
HBEA 450°C	1:6	22,1
HBEA 550°C	1:6	23,2
HBEA 700°C	1:6	32,1

a. Condições experimentais: Temperatura da reação = 100 °C; Tempo = 4 h; 10% de catalisador.

A razão entre os sítios de Brønsted e de Lewis nos catalisadores WO₃/BEA após a adsorção gasosa de piridina evidenciou um aumento de 0,47 (HBEA pura) para 0,72 no catalisador contendo 10,1% de WO₃, indicando um aumento nos sítios ácidos de Brønsted após a impregnação do óxido (Tabela 13). Embora as amostras WO₃/BEA tenham apresentado um decréscimo no número total de sítios ácidos, a incorporação do WO₃ promoveu a formação de uma nova distribuição de sítios ácidos de Brønsted, evidenciada pelo aumento do rendimento na reação de esterificação do ácido oléico e pelo aumento no TON.

A nova distribuição de sítios, aliada a uma boa dispersão do óxido na zeólita HBEA favoreceu a formação do éster de etila (Tabela 23). Embora haja um leve aumento na presença de sítios de Brønsted nos catalisadores contendo de 2,2 a 18,4% de óxido, as restrições estéricas não afetaram a formação do éster, mostrando que esses materiais foram mais ativos que a zeólita HBEA pura.

Tabela 23. Resultado da reação de esterificação do ácido oléico com etanol usando os catalisadores de WO₃/BEA.

Concentração de WO ₃ /BEA (%)	Rendimento do Éster de Etila (%) ^a	TON ^c
0	67,11	38,95
2,2	64,93	42,57
5,3	71,94	48,05
10,1	82,64	57,37
14,5	81,97	60,42
18,4	78,74	56,89

a. Rendimento do éster de etila calculado por RMN de ¹H.

b. Condições experimentais: temperatura da reação = 200 °C; tempo = 2 h; 10% de catalisador.

c. $Turnover\ number = [(massa_{\text{etil oleato}} \times \% \text{Conversão}/100)/(MM_{\text{etil oleato}})]/[n^{\circ} \text{ total de sítios ácidos}]$

3.3 Extração em Fase Sólida

3.3.1 Determinação via HPLC

Antes do procedimento de extração em fase sólida usando as zeólitas como materiais adsorventes, alguns parâmetros experimentais foram otimizados. A precipitação de HPA's na ausência de zeólitas foi o primeiro parâmetro a ser estudado, uma vez que o procedimento de centrifugação foi usado para separação do material sólido. A possibilidade de adesão dos HPA's nas paredes do recipiente foi investigada para os 15 HPA's, e as soluções foram preparadas em soluções aquosas com 1% de metanol (v/v).

As intensidades de fluorescência foram monitoradas antes da centrifugação (I_{AC}) e depois da centrifugação (I_{DC}) nos valores máximos de comprimento de onda de excitação e emissão de cada HPA. As comparações estatísticas foram baseadas em valores médios de medidas feitas em triplicata de três alíquotas centrifugadas individualmente, ou seja, $N_{AC} = N_{DC} = 9$. Com um intervalo de confiança de 95%, as concentrações máximas livres de precipitação de HPA variaram de 10^4 ng L⁻¹ (benzo[b]fluoranteno e benzo[g,h,i]perileno) a 2×10^5 ng L⁻¹ (fenantreno e fluoranteno).⁸³ Como as

concentrações máximas estão bem acima da concentração de HPA encontrada em amostras de água, pode-se concluir que o método usado nesse estudo é aplicável a amostras reais de água contaminada com HPA's.

Para efeito de comparação, as zeólitas HBEA, HUSY, HZSM-5, e a peneira molecular Si-MCM-41 foram testadas na extração em fase sólida de HPA's. Ao final dessa seção, um apanhado geral sobre os diferentes materiais testados na extração em fase sólida de HPA's será feito.

3.3.1.1 HBEA e Suas Modificações com WO_3

A possibilidade de extrair HPA's foi primeiramente investigada utilizando o pireno como molécula prova e a zeólita HBEA como material adsorvente. Considerando que o pireno possui uma hidrofobicidade equivalente a maioria dos HPA's, o procedimento de extração e de eluição dos 15 HPA's foi previamente estudado usando essa molécula como modelo. A espectroscopia de fluorescência foi usada para monitorar a eficiência de extração e de eluição.

O efeito do conteúdo de água na hidrofobicidade da zeólita também foi estudado, uma vez que esse parâmetro é importante na extração de HPA's. Sabe-se que zeólitas hidrofóbicas possuem uma forte afinidade por moléculas apolares, excluindo o acesso de água e outras moléculas dentro dos poros. Por outro lado, no interior dos poros de zeólitas hidrofílicas a condensação de água ocorre com maior facilidade, dificultando a entrada de moléculas apolares.¹³⁹

Considerando que a zeólita HBEA possui um caráter hidrofóbico intermediário (razão Si/Al = 12,5), o balanço entre a quantidade de água dentro dos poros e a disponibilidade aos sítios ativos tem uma grande influência em estudos de adsorção. A Tabela 24 mostra o efeito da ativação da zeólita no procedimento de extração. Após 2 h

de ativação a 120 °C, a média de extração do pireno aumentou mais de 9% na zeólita HBEA. Esse mesmo procedimento foi seguido para as outras zeólitas.

Tabela 24. Efeito da ativação da zeólita HBEA na extração do pireno.

Zeólita HBEA	Não ativada	Ativada ^a
Média de Extração (%)	86,94 ± 2,79	96,07 ± 0,87

^a Ativação a 120 °C/ 2 h.

Um outro estudo foi realizado: efeito do volume e do solvente na eluição do pireno. A otimização foi feita com n-hexano, metanol (MeOH), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e misturas de água e metanol, conforme mostrado na Tabela 25.

Tabela 25. Efeito do volume e do solvente na eluição do pireno.

Solvente	% R ^a
1000 µL n-hexano	6,67±1,00
20 µL of MeOH	4,80±0,64
50 µL of MeOH	29,91±4,71
100 µL of MeOH	32,33±0,44
200 µL of MeOH	34,28±7,71
100 µL of DMSO	18,57±0,12
100 µL of DMF	56,88±10,42
100 µL of MeOH:H ₂ O (30:70, v/v%)	65,70±6,09
100 µL of MeOH:H ₂ O (50:50, v/v%)	76,86±5,65
100 µL of MeOH:H ₂ O (70:30, v/v%)	74,41±1,86

^a. Porcentagem eluída da zeólita ou %R (*release*).

Após a otimização do solvente, a ativação passou a ser realizada em todas as amostras, e a mistura MeOH:H₂O (70:30 v/v%) passou a ser usada para a eluição dos HPA's. Embora a mistura MeOH:H₂O (50:50 v/v%) tenha revelado uma leve melhora na

eluição dos HPA's, o erro associado a essa mistura foi maior, e por essa razão a mistura anterior foi escolhida.

A escolha desse solvente para a eluição dos HPA's se baseou na afinidade da água pelas cavidades da zeólita HBEA e pela relativa alta solubilidade dos HPA's em metanol. O volume foi mantido em um mínimo de 100 μL , para evitar uma diluição desnecessária do HPA no sobrenadante. Esse volume foi suficiente para cobrir completamente a massa de zeólita usada e ainda assim manter a separação das duas fases.

A massa de zeólita foi mantida constante (2 mg, após ativação), e soluções padrão foram preparadas usando água nanopura com microlitros de solução dos HPA's preparadas em metanol (1% metanol-água (v/v)) para a construção das curvas de calibração. As extrações foram feitas como descrito anteriormente na seção experimental.

A Figura 54 mostra um cromatograma típico da separação dos 15 HPA's. Três corridas cromatográficas da mesma mistura padrão adquiridas a partir de três injeções independentes de alíquotas de 20 μL apresentaram a seguinte média de tempos de retenção (min): 9,19 \pm 0,18 (naftaleno), 15,70 \pm 0,47 (acenafteno), 16,81 \pm 0,37 (fluoreno), 18,64 \pm 0,42 (fenantreno), 20,46 \pm 0,42 (antraceno), 22,67 \pm 0,6 (fluoranteno), 23,59 \pm 0,38 (pireno), 28,24 \pm 0,41 (benzo[a]antraceno), 29,09 \pm 0,39 (criseno), 32,07 \pm 0,39 (benzo[b]fluoranteno), 33,55 \pm 0,35 (benzo[k]fluoranteno), 34,49 \pm 0,41 (benzo[a]pireno), 38,25 \pm 0,36 (dibenzo[a,h]antraceno), 39,54 \pm 0,24 (benzo[g,h,i]perileno), e 41,99 \pm 0,28 (indeno[1,2,3-cd]pireno). Com um intervalo de confiança de 95%, as médias dos tempos de retenção dos HPA's foram estatisticamente diferentes uns dos outros ($\alpha = 0,05$; $N = 3$).⁸³

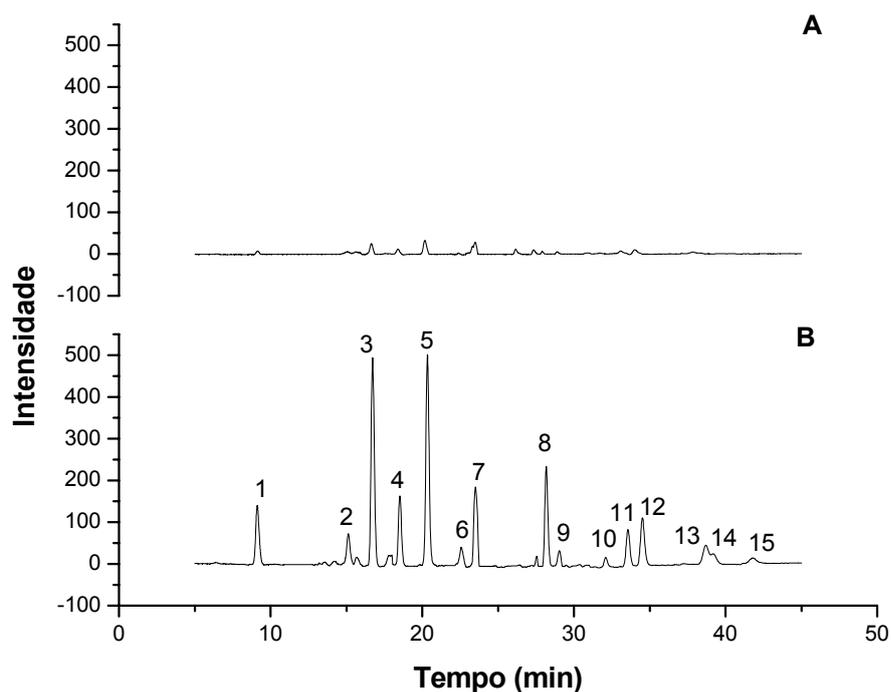
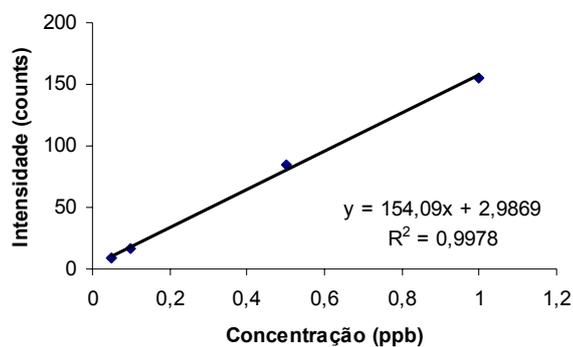
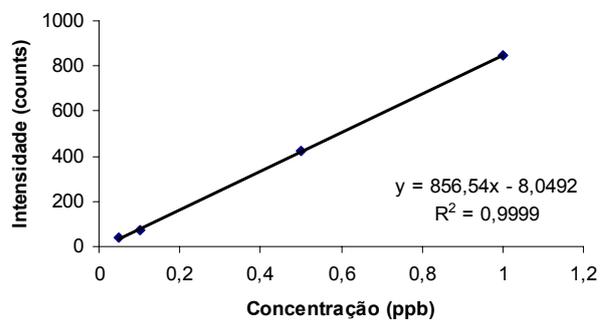


Figura 54. Cromatograma típico obtido na separação de 15 HPA's: (A) antes e (B) após a pré-concentração usando a zeólita BEA. Na seqüência: 1.naftaleno; 2.acenafteno; 3.fluoreno; 4.fenantreno; 5.antraceno; 6.fluoranteno; 7.pireno; 8.benzo[a]antraceno; 9.criseno; 10.benzo[b]fluoranteno; 11.beno[k]fluoranteno; 12.benzo[a]pireno; 13.dibenzo[a,h]antraceno; 14.benzo[g,h,i]perileno; 15.indeno[1,2,3-cd]pireno.

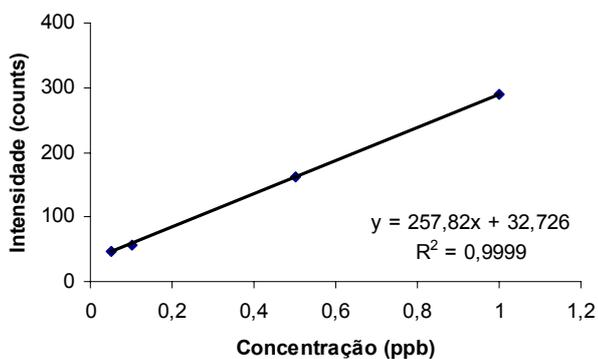
As intensidades médias das diferentes concentrações escolhidas foram plotadas nas curvas analíticas, correspondentes a um mínimo de nove medidas de HPLC em alíquotas feitas em triplicata, coletadas de três amostras feitas individualmente. A Figura 55 apresenta quatro curvas analíticas típicas dos HPA's estudados.



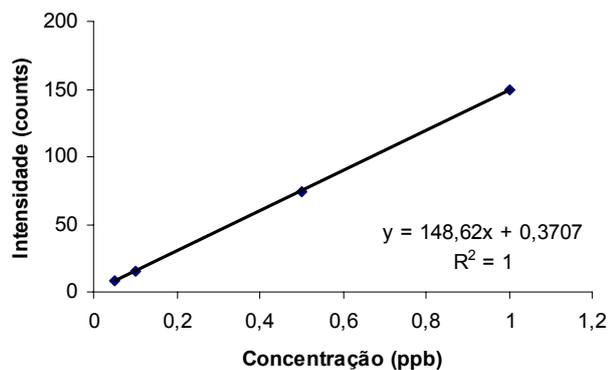
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 55. Curvas analíticas obtidas via extração em fase sólida - HPLC para algumas moléculas: (a) acenafteno; (b) fluoreno; (c) pireno e (d) benzo[k]fluoranteno.

A menor concentração linear corresponde aos limites de quantificação (LOQ, *limit of quantification*), os quais foram calculados como $10 S_B/m$, onde S_B é o desvio padrão de 16 determinações de brancos na base dos picos e m é a inclinação da curva analítica.⁸³ Os excelentes coeficientes de correlação linear (R^2) demonstram a existência de relações lineares em todos os casos.

A grande faixa de limites de detecção (LOD, *limit of detection*) – que foram calculados como $3S_B/m$ – refletem as diferenças nas intensidades de fluorescência dos 15 HPA's sob as condições experimentais do nosso estudo.

As figuras analíticas de mérito obtidas mostram a excelente precisão alcançada pelo método instrumental escolhido nesse estudo. Os limites de detecção variaram entre $0,00175 \text{ ng L}^{-1}$ para o acenafteno a $0,0337 \text{ ng L}^{-1}$ para o indeno [1,2,3-cd]pireno.

As concentrações dos HPA's nos sobrenadantes I ($[HPA]_I$) e II ($[HPA]_{II}$) foram determinadas via análise cromatográfica usando curvas de calibração.

Os valores de $[HPA]_I$ e $[HPA]_{II}$ foram usados nas equações (1) e (2) para calcular a porcentagem de recuperação total de HPA (%OR, *overall recovery*) e a porcentagem de HPA extraída pela zeólita HBEA (%E, *extraction*):

$$\%OR = 100 [HPA]_{II} V_{II} / C_{HPA} V_W \quad (1)$$

$$\%E = 100 (C_{HPA} V_W [HPA]_I V_I / C_{HPA} V_W) \quad (2)$$

onde V_W se refere ao volume de amostra de água extraída e V_I e V_{II} aos volumes dos sobrenadantes I e II, respectivamente. A porcentagem de HPA eluído (%R, *release*) foi calculada de acordo com a equação (3):

$$\%R = 100 ([HPA]_{II} V_{II} / C_{HPA} V_W - [HPA]_I) \quad (3)$$

A performance da zeólita HBEA foi primeiramente investigada em uma amostra de água nanopura contaminada com uma quantidade conhecida dos 15 HPA's. A Tabela 26 apresenta os valores médios de %E, %R e %OR calculadas a partir de três extrações independentes de três alíquotas de água. Em todos os casos, a reprodutibilidade das extrações foi excelente, com desvios padrões variando entre 0,1 (naftaleno e acenafteno) a 1,7 (benzo[g,h,i]perileno), apontando essa zeólita (HBEA) como um material adsorvente muito eficiente para aplicação em extração em fase sólida de HPA's.

Com exceção do fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno, todos os valores de extração foram estatisticamente equivalentes ou maiores que 95% ($\alpha = 0,05$; $N = 3$).⁸³

Tabela 26. Extração em fase sólida usando a zeólita HBEA.

HPA ^a	Zeólita HBEA		
	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	98,1 ± 0,1	80,6 ± 3,8	79,1 ± 3,7
Acenafteno	96,7 ± 0,1	87,9 ± 1,4	85,0 ± 1,2
Fluoreno	97,2 ± 0,3	83,9 ± 4,3	81,5 ± 4,1
Fenantreno	96,1 ± 0,5	77,3 ± 4,5	74,3 ± 4,2
Antraceno	94,9 ± 0,6	89,6 ± 2,1	85,0 ± 1,8
Fluoranteno	89,6 ± 0,3	83,6 ± 3,2	74,9 ± 2,5
Pireno	99,6 ± 1,1	76,6 ± 5,4	76,3 ± 5,4
Benzo[a]antraceno	95,7 ± 0,6	83,2 ± 2,1	79,6 ± 2,0
Criseno	98,6 ± 0,9	85,0 ± 7,9	83,9 ± 7,7
Benzo[b]fluoranteno	95,4 ± 1,1	78,3 ± 5,3	74,7 ± 4,7
Benzo[k]fluoranteno	95,2 ± 0,6	85,6 ± 4,9	81,5 ± 3,7
Benzo[a]pireno	91,5 ± 1,2	90,5 ± 8,1	82,8 ± 7,2
Dibenzo[a,h]antraceno	92,3 ± 0,8	93,9 ± 10,2	86,7 ± 9,3
Benzo[g,h,i]perileno	85,2 ± 1,7	75,8 ± 4,7	64,6 ± 2,6
Indeno[1,2,3-cd]pireno	91,1 ± 1,6	83,7 ± 5,3	76,2 ± 4,5

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Os coeficientes de partição log octanol-água ($\log K_{ow}$) dos HPA's variam entre 3,4 (naftaleno) e 7,16 (dibenzo[a,h]antraceno), conforme os dados da Tabela 27.¹⁴⁰ Considerando o caráter hidrofóbico da zeólita estudada ($Si/Al = 12,5$), esperava-se extrações semelhantes de HPA's com $\log K_{ow}$ semelhantes, ou seja, esperavam-se altas extrações do benzo[g,h,i]perileno ($\log K_{ow} = 7$) e do dibenzo[a,h]antraceno ($\log K_{ow} = 7,16$). Analisando sob o mesmo aspecto, esperava-se que as extrações do fluoranteno ($\log K_{ow} = 5,2$) e a do benzo[a]pireno ($\log K_{ow} = 6,3$) fossem semelhantes as do pireno ($\log K_{ow} = 5,06$) e a do benzo[b]fluoranteno ($\log K_{ow} = 6,29$), respectivamente. Entretanto, os resultados mostrados revelam que outros fatores influenciam a extração de HPA's em zeólitas.

Tabela 27. Coeficiente de partição dos HPA's. ¹⁴⁰

HPA	log K _{ow}
Naftaleno	3,40
Acenafteno	4,04
Fluoreno	4,22
Fenantreno	4,50
Antraceno	4,46
Fluoranteno	5,20
Pireno	5,06
Benzo[a]antraceno	5,82
Criseno	5,81
Benzo[b]fluoranteno	6,29
Benzo[k]fluoranteno	6,59
Benzo[a]pireno	6,30
Dibenzo[a,h]antraceno	7,16
Benzo[g,h,i]perileno	-
Indeno[1,2,3-cd]pireno	7,00

A diferente distribuição dos sítios ácidos presentes na zeólita HBEA após a incorporação do WO₃ proporcionou um aumento significativo na extração dos HPA's. Os valores obtidos com os materiais contendo 2,2% e 18,4% do óxido revelaram que o aumento na proporção de sítios ácidos de Brønsted, por exemplo, afetou diretamente a extração dos HPA. De acordo com as Tabelas 28 e 29, apenas cinco HPA's não tiveram a extração igual a 100%, e esses foram: benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e o indeno [1,2,3-cd]pireno. Como a presença do óxido provoca um bloqueio nos canais da zeólita, o tamanho dessas moléculas também é um parâmetro que deve ser levado em consideração com relação a extração de HPA's.

Tabela 28. Extração em fase sólida usando a zeólita modificada 2.2% WO₃/BEA.

Zeólita 2,2% WO ₃ /BEA			
HPA ^a	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	100	68,4 ± 15,0	68,4 ± 15,0
Acenafteno	100	92,4 ± 4,1	92,4 ± 4,1
Fluoreno	100	89,0 ± 5,0	89,0 ± 5,0
Fenantreno	100	91,5 ± 1,1	91,5 ± 1,1
Antraceno	100	82,3 ± 4,8	82,3 ± 4,8
Fluoranteno	100	87,2 ± 7,2	87,2 ± 7,2
Pireno	100	74,5 ± 2,5	74,5 ± 2,5
Benzo[a]antraceno	100	90,7 ± 1,0	90,7 ± 1,0
Criseno	100	91,7 ± 7,1	91,7 ± 7,1
Benzo[b]fluoranteno	100	88,3 ± 3,4	88,3 ± 3,4
Benzo[k]fluoranteno	92,2 ± 0,4	75,5 ± 1,8	69,6 ± 1,6
Benzo[a]pireno	73,1 ± 1,2	86,9 ± 12,6	63,5 ± 9,1
Dibenzo[a,h]antraceno	17,6 ± 3,6	71,1 ± 14,7	12,5 ± 0,2
Benzo[g,h,i]perileno	54,7 ± 7,8	87,5 ± 12,6	47,9 ± 0,8
Indeno[1,2,3-cd]pireno	62,9 ± 1,6	88,2 ± 9,9	55,5 ± 6,1

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).
b. Eficiência da extração (%E). *Erro do equipamento associado à medida.
c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).
d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Tabela 29. Extração em fase sólida usando a zeólita modificada 18.4% WO₃/BEA.

Zeólita 18,4% WO ₃ /BEA			
HPA ^a	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	100	63,2 ± 2,2	63,2 ± 2,1
Acenafteno	100	85,3 ± 4,4	85,3 ± 4,4
Fluoreno	100	84,3 ± 7,0	84,3 ± 7,0
Fenantreno	100	88,8 ± 8,1	88,8 ± 8,2
Antraceno	100	71,9 ± 5,8	71,9 ± 5,8
Fluoranteno	100	87,4 ± 2,1	87,4 ± 2,2
Pireno	100	77,3 ± 5,4	77,3 ± 5,4
Benzo[a]antraceno	100	88,9 ± 14,1	88,9 ± 14,1
Criseno	100	64,0 ± 5,9	64,0 ± 5,9
Benzo[b]fluoranteno	100	86,1 ± 5,1	86,1 ± 5,1
Benzo[k]fluoranteno	92,3 ± 0,4	59,9 ± 2,0	55,3 ± 1,8
Benzo[a]pireno	79,0 ± 0,9	81,6 ± 2,0	64,5 ± 1,6
Dibenzo[a,h]antraceno	20,9 ± 5,2	64,8 ± 16,2	13,5 ± 0,4
Benzo[g,h,i]perileno	37,9 ± 2,8	73,5 ± 7,1	27,9 ± 1,8
Indeno[1,2,3-cd]pireno	62,5 ± 3,5	85,6 ± 12,4	53,5 ± 7,2

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).
b. Eficiência da extração (%E). *Erro do equipamento associado à medida.
c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).
d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Por outro lado, os materiais contendo WO₃ retiveram mais fortemente essas moléculas aromáticas no material adsorvente, dificultando assim a eluição dos mesmos e

desfavorecendo o uso desses materiais para aplicação em extração em fase sólida de HPA's.

No entanto, devido aos excelentes resultados alcançados com a HBEA pura, a mesma foi submetida a testes em duas matrizes: água de um lago (localizado nas redondezas da University of Central Florida) e água de torneira (obtida nas dependências da universidade). Cada amostra foi examinada em triplicata. A essas amostras foram adicionadas quantidades determinadas dos 15 HPA's para obter amostras com quantidades próximas a amostras reais contaminadas. A análise foi feita com amostras de 1 mL de água.

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos para as duas amostras testadas. Os desvios padrões relativos (RSD, *relative standard deviation*) foram bem menores que 25% para os 15 HPA's nas duas amostras, o que segue os critérios internacionais de desvios padrões relativos para a regulamentação de métodos analíticos.⁸³

Tabela 30. Determinação dos 15 HPA's em diferentes matrizes de composição desconhecida.

HPA	Lago		Torneira	
	OR (%)	RSD (%)	OR (%)	RSD (%)
Naftaleno	66,8 ± 5,7	8,5	88,7 ± 3,2	3,5
Acenafteno	73,5 ± 3,2	4,4	86,5 ± 3,3	3,7
Fluoreno	70,4 ± 6,2	8,7	93,1 ± 5,0	5,3
Fenantreno	72,2 ± 6,4	8,8	89,5 ± 8,4	9,3
Antraceno	75,2 ± 4,6	6,2	85,0 ± 6,3	7,3
Fluoranteno	80,8 ± 12,8	15,9	81,7 ± 5,4	6,5
Pireno	75,3 ± 10,1	13,4	98,1 ± 2,9	2,9
Benzo[a]antraceno	71,6 ± 6,1	8,5	86,7 ± 5,8	6,7
Criseno	75,7 ± 8,9	11,8	73,9 ± 8,3	11,2
Benzo[b]fluoranteno	90,6 ± 14,9	16,4	87,5 ± 7,3	8,3
Benzo[k]fluoranteno	79,0 ± 6,3	8,6	67,7 ± 3,0	4,1
Benzo[a]pireno	88,6 ± 7,2	8,2	91,4 ± 7,6	8,2
Dibenzo[a,h]antraceno	72,5 ± 8,3	11,5	77,6 ± 5,4	7,1
Benzo[g,h,i]perileno	55,5 ± 5,9	10,7	77,3 ± 3,2	4,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno	40,8 ± 3,1	7,6	80,0 ± 7,1	8,8

Um estudo adicional também foi realizado com HPA's de alto peso molecular. Os cinco isômeros do dibenzopireno (dibenzo[*a,e*]pireno (DB[*a,e*]P), dibenzo[*a,h*]pireno (DB[*a,h*]P), dibenzo[*a,i*]pireno (DB[*a,i*]P), dibenzo[*e,l*]pireno (DB[*e,l*]P) e nafto[2,3-*a*]pyreno (N[2,3-*a*]P)) foram submetidas a um estudo preliminar usando a zeólita HBEA como adsorvente para a extração em fase sólida.

As moléculas foram analisadas separadamente, usando espectroscopia de fluorescência tradicional, a temperatura ambiente, e os resultados podem ser observados na Tabela 31.

Tabela 31. Determinação dos 5 HPA's de alto peso molecular após extração em fase sólida usando a zeólita HBEA.

HPA	%E	%R	%OR
DB(<i>a,e</i>)P	54,97±4,19	54,21±5,14	29,92±5,44
DB(<i>a,l</i>)P	63,20±7,15	71,40±5,55	45,30±8,61
DB(<i>a,i</i>)P	84,35±14,7	39,20±5,09	32,40±3,89
DB(<i>a,h</i>)P	51,97±2,93	52,35±8,48	25,95±2,68
N[2,3- <i>a</i>]P	-	-	-

Considerando as dimensões dessas moléculas, é possível constatar que os resultados obtidos estão ligados a dificuldade de difusão no interior dos canais, impedindo assim uma boa extração desses isômeros. Como consequência, a recuperação total foi afetada.

3.3.1.2 HUSY e Suas Modificações com WO₃

A performance da zeólita HUSY também foi investigada em uma amostra de água nanopura contaminada com uma quantidade conhecida dos 15 HPA's. A Tabela 32 apresenta os valores médios de %E, %R e %OR calculadas a partir de três extrações independentes de três alíquotas de água.

Tabela 32. Extração em fase sólida usando a zeólita HUSY.

HPA ^a	Zeólita HUSY		
	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	71,60±3,39	23,48±11,1	17,00±8,77
Acenafteno	78,73±1,87	37,38±5,69	29,48±5,18
Fluoreno	65,56±2,06	84,94±10,8	55,80±8,82
Fenantreno	81,60±3,67	103,58±6,86	84,40±1,80
Antraceno	68,63±2,72	78,27±4,22	53,66±0,77
Fluoranteno	79,75±6,73	64,68±2,80	51,68±6,59
Pireno	52,86±2,35	97,98±7,51	51,88±6,27
Benzo[a]antraceno	64,33±4,38	72,98±2,78	46,89±1,41
Criseno	76,02±6,78	66,57±1,99	50,67±6,03
Benzo[b]fluoranteno	69,51±4,90	79,08±15,9	54,58±7,17
Benzo[k]fluoranteno	43,94±6,03	69,10±3,95	30,25±2,43
Benzo[a]pireno	37,22±7,29	82,22±4,55	30,44±4,30
Dibenzo[a,h]antraceno	23,17±3,89	65,05±5,04	14,97±1,36
Benzo[g,h,i]perileno	39,00±9,95	59,45±21,0	22,14±2,28
Indeno[1,2,3-cd]pireno	38,46±5,83	60,61±12,7	22,94±1,36

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

É evidente que a estrutura zeolítica diferenciada da zeólita HUSY, assim como a distribuição e localização dos sítios ácidos, influenciou a extração das moléculas aromáticas, sendo que quatro delas tiveram suas extrações abaixo de 40%: benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e o indeno [1,2,3-cd]pireno.

A eluição das moléculas também não foi favorecida nessa zeólita, sendo que o naftaleno e o acenafteno apresentaram os piores valores de %R (23,48 ± 11,1 e 37,38 ± 5,69, respectivamente). Os erros associados também foram muito elevados, alcançando um valor de desvio padrão de 21,0 para o benzo[g,h,i]perileno.

Os materiais modificados com WO₃ também foram testados, e os resultados obtidos foram apresentados nas Tabelas 33 e 34.

Tabela 33. Extração em fase sólida usando a zeólita 2,5% WO₃/USY.

Zeólita 2,5% WO ₃ /USY			
HPA ^a	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	81,20±5,09	27,15±9,71	21,80±6,51
Acenafteno	93,31±0,67	86,86±2,33	81,04±1,60
Fluoreno	82,91±0,43	66,65±4,76	55,27±4,23
Fenantreno	92,05±0,40	102,16±5,77	94,05±5,72
Antraceno	77,18±1,96	82,32±4,61	63,49±1,95
Fluoranteno	79,11±2,61	74,63±1,14	59,02±1,04
Pireno	68,57±2,31	88,49±4,25	60,63±0,86
Benzo[a]antraceno	58,51±4,52	83,48±4,33	48,74±1,24
Criseno	77,41±2,61	-	-
Benzo[b]fluoranteno	62,09±3,33	104,07±23,7	64,22±11,2
Benzo[k]fluoranteno	23,03±4,53	82,88±20,0	18,64±0,85
Benzo[a]pireno	23,82±2,71	94,24±2,58	22,41±1,93
Dibenzo[a,h]antraceno	32,69±5,96	26,20±9,33	8,29±1,49
Benzo[g,h,i]perileno	50,15±5,81	49,01±8,16	24,34±1,24
Indeno[1,2,3-cd]pireno	38,19±10,5	28,72±4,84	10,71±1,17

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Tabela 34. Extração em fase sólida usando a zeólita 20,5% WO₃/USY.

Zeólita 20,5% WO ₃ /USY			
HPA ^a	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	84,2±1,5	27,9±2,3	23,5±2,3
Acenafteno	86,4±0,4	57,7±3,9	49,9±3,6
Fluoreno	76,6±0,6	105,9±4,7	81,1±4,3
Fenantreno	85,8±1,1	90,8±4,7	77,9±3,1
Antraceno	72,7±3,1	90,0±1,2	65,4±2,0
Fluoranteno	38,8±4,7	97,7±0,6	37,9±4,3
Pireno	40,3±3,4	36,5±7,6	14,8±4,3
Benzo[a]antraceno	81,1±5,4	99,7±3,6	80,9±8,3
Criseno	68,2±4,1	-	-
Benzo[b]fluoranteno	55,5±5,0	54,5±10,3	30,0±3,0
Benzo[k]fluoranteno	19,5±2,2	90,0±11,8	17,4±0,3
Benzo[a]pireno	25,6±1,0	78,0±7,4	19,9±1,1
Dibenzo[a,h]antraceno	29,1±2,7	63,6±13,8	18,3±2,3
Benzo[g,h,i]perileno	38,9±3,2	97,2±3,0	37,8±2,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	38,2±2,3	70,1±3,1	26,8±2,8

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

As zeólitas modificadas apresentaram valores randômicos de extração (%E), de eluição (%R) e de recuperação total (%OR) de HPA's. O motivo dessa distribuição será discutido mais adiante, uma vez que diversos fatores estão associados a esse comportamento.

3.3.1.3 HZSM-5 e Suas Modificações com WO₃

A zeólita HZSM-5 foi analisada, e assim como a zeólita HUSY, nenhum HPA apresentou extração maior ou igual a 80%. Esses dados foram apresentados na Tabela 35.

Tabela 35. Extração em fase sólida usando a zeólita HZSM-5.

HPA ^a	Zeólita HZSM-5		
	E (%) ^b	RE (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	75,6±0,6	25,7±0,9	19,4±0,8
Acenafteno	67,5±5,6	30,6±0,7	20,7±2,2
Fluoreno	53,3±10,5	76,1±2,8	40,4±6,5
Fenantreno	61,2±2,2	93,0±9,4	56,8±3,7
Antraceno	73,4±2,2	100,0±14,3	73,2±8,3
Fluoranteno	71,4±7,6	55,6±4,9	39,9±7,7
Pireno	73,6±5,7	66,4±6,7	49,1±8,7
Benzo[a]antraceno	57,7±6,5	98,0±1,0	56,5±5,9
Criseno	58,9±6,4	100,9±20,3	58,8±5,5
Benzo[b]fluoranteno	62,9±3,1	77,2±20,0	48,3±10,1
Benzo[k]fluoranteno	47,6±2,4	84,1±14,0	39,8±4,6
Benzo[a]pireno	43,8±5,0	86,5±21,7	37,3±5,2
Dibenzo[a,h]antraceno	43,8±7,6	83,3±7,5	36,8±9,6
Benzo[g,h,i]perileno	37,7±7,3	72,7±12,4	27,9±10,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	47,1±8,0	92,0±36,6	41,9±9,9

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Os valores encontrados para o benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e o indeno [1,2,3-cd]pireno foram ligeiramente melhores que para a zeólita HUSY, mesmo essa última apresentando uma rede de canais maiores que a zeólita HZSM-5.

As formas modificadas da zeólita HZSM-5 foram submetidas ao mesmo estudo, e os resultados podem ser vistos nas Tabelas 36 e 37.

Tabela 36. Extração em fase sólida usando a zeólita 2,1% WO₃/ZSM-5.

Zeólita 2,1% WO ₃ /ZSM-5			
HPA ^a	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	83,60±2,83	23,01±2,81	19,20±1,70
Acenafteno	94,01±1,38	7,70±1,14	7,24±1,18
Fluoreno	80,26±4,51	24,61±4,06	19,84±4,37
Fenantreno	54,25±0,61	59,11±1,31	32,07±0,35
Antraceno	71,60±0,97	49,22±2,96	35,23±1,64
Fluoranteno	41,38±4,27	64,79±7,03	26,66±0,14
Pireno	25,15±1,06	101,05±7,81	25,46±3,04
Benzo[a]antraceno	37,45±0,52	96,42±3,62	36,10±0,86
Criseno	41,64±0,38	70,23±5,28	29,23±1,93
Benzo[b]fluoranteno	32,49±6,60	70,68±11,6	22,58±0,88
Benzo[k]fluoranteno	36,14±4,90	97,03±9,10	34,84±1,47
Benzo[a]pireno	32,20±0,24	111,51±5,80	35,91±2,14
Dibenzo[a,h]antraceno	29,95±0,65	78,72±2,84	23,58±1,36
Benzo[g,h,i]perileno	37,68±1,45	59,12±1,02	22,29±1,24
Indeno[1,2,3-cd]pireno	45,47±0,58	37,74±3,36	17,17±1,75

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Tabela 37. Extração em fase sólida usando a zeólita 18,0% WO₃/ZSM-5.

Zeólita 18,0% WO ₃ /ZSM-5			
HPA ^a	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	48,00±0,57	57,46±6,39	27,60±3,39
Acenafteno	34,54±0,71	51,25±4,25	17,69±1,10
Fluoreno	27,14±4,18	85,95±7,44	23,48±5,61
Fenantreno	48,84±0,20	83,22±3,96	40,64±1,77
Antraceno	32,22±1,69	104,94±10,87	33,90±5,28
Fluoranteno	44,70±4,32	84,17±3,03	37,56±2,28
Pireno	54,46±3,07	82,02±9,56	44,52±2,69
Benzo[a]antraceno	17,99±1,18	89,22±15,2	15,96±1,69
Criseno	25,54±0,72	96,48±4,40	24,65±1,82
Benzo[b]fluoranteno	26,09±1,82	66,88±2,75	17,42±0,50
Benzo[k]fluoranteno	12,39±1,22	82,22±2,29	10,17±0,72
Benzo[a]pireno	13,55±0,47	84,33±12,4	11,46±2,08
Dibenzo[a,h]antraceno	17,17±3,04	69,09±27,3	11,45±2,59
Benzo[g,h,i]perileno	25,66±2,70	76,91±6,46	19,65±0,41
Indeno[1,2,3-cd]pireno	23,90±0,78	55,60±8,76	13,32±2,53

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).

b. Eficiência da extração (%E).

c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).

d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 µL da mistura MeOH:H₂O.

Esse fato mostra que o problema difusional não deve ser considerado de forma tão simples e definitiva, sendo que outros parâmetros estão ligados ao processo de extração.

3.3.1.4 Si-MCM-41

A maior parte de estudos de adsorção envolvendo a Si-MCM-41 está relacionada a fisissorção e difusão de espécies em sua estrutura. Segundo Araújo *et al.*¹⁴¹ a literatura relata diversos estudos de adsorção e difusão na MCM-41 (como N₂, O₂, *n*-hexano, benzeno, etilbenzeno, cicloexano, entre outras), mas um escasso número de artigos e patentes reportam aplicações industriais para adsorção na fase líquida ou gasosa de hidrocarbonetos em materiais da família M41S.

Kuehl¹⁴² descreveu a remoção de fenantreno, pireno, benzo[a]pireno e criseno de um efluente gasoso em um processo de reforma catalítica utilizando as peneiras moleculares Si-MCM-41 e Al-MCM-41 (com diâmetros de poro entre 27 e 43 Å). O conteúdo dos policíclicos aromáticos foi reduzido em 95% após o fluxo em um leito fixo de MCM-41 a 450 °C, descrevendo a remoção de fenantreno, pireno, benzo[a]pireno e criseno do um efluente gasoso.

Em um estudo mais recente, Araújo *et al.*¹⁴¹ utilizou o mesmo tipo de peneira molecular, isto é, a MCM-41, para investigar a influência da superfície ácida na adsorção do naftaleno, antraceno e pireno de uma solução líquida de isooctano. A adsorção das moléculas policíclicas aromáticas foi investigada em três amostras: a primeira amostra de Si-MCM-41 (sem alumínio) e as outras duas com diferentes razões Si/Al (10 e 30). De acordo com os resultados, as capacidades de adsorção cresceram de acordo com a sequência Si-MCM-41 < Al-MCM-41(30) < Al-MCM-41(10). A capacidade de adsorção de cada tipo de material aumentou com o aumento no número de anéis aromáticos na estrutura molecular do HPA. Considerando que a incorporação de Al aumenta a acidez da

peneira molecular, os dados sugerem que a performance da adsorção pode ser atribuída a interações entre os elétrons π dos anéis aromáticos com os sítios ácidos do material.

Esses resultados evidenciam a importância da distribuição dos sítios ácidos dos materiais aplicados na adsorção de HPA's.

Os resultados encontrados para a Si-MCM-41 são mostrados na Tabela 38. Pode-se notar que a extração foi mais eficiente para os HPA's menores, e que apresentam menor caráter hidrofóbico.

Tabela 38. Extração em fase sólida usando a Si-MCM-41.

HPA ^a	Si-MCM-41		
	E (%) ^b	R (%) ^c	OR (%) ^d
Naftaleno	100	0	0
Acenafteno	97,3±0,8	1,6±0,1	1,6±0,1
Fluoreno	92,2±0,8	2,3±0,2	2,2±0,2
Fenantreno	66,5±2,4	13,2±2,7	8,8±2,1
Antraceno	68,4±1,3	13,2±2,4	9,0±1,8
Fluoranteno	35,5±1,2	61,7±8,5	22,0±3,7
Pireno	28,7±10,4	77,0±13,5	21,3±4,1
Benzo[a]antraceno	25,6±2,2	59,9±2,4	15,4±1,9
Criseno	33,8±4,4	30,4±0,4	10,3±1,2
Benzo[b]fluoranteno	34,9±3,1	45,5±10,0	15,7±2,1
Benzo[k]fluoranteno	21,4±0,9	67,2±5,6	14,4±0,6
Benzo[a]pireno	24,8±0,3	66,6±2,1	16,5±0,7
Dibenzo[a,h]antraceno	24,2±1,9	43,5±3,1	10,6±1,5
Benzo[g,h,i]perileno	33,7±6,5	45,9±0,5	15,5±3,2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	37,4±1,5	49,0±4,5	18,4±2,4

a. Todos os HPA's foram preparados em metanol 1% (v/v).
b. Eficiência da extração (%E). *Erro do equipamento associado à medida.
c. Eficiência da eluição (%R) é a porcentagem de HPA eluída da zeólita pela mistura MeOH: H₂O (70:30, v/v%).
d. Recuperação total (%OR). Os HPA's foram extraídos por 2 mg de zeólita de 1 mL de solução de água e eluídos por 100 μ L da mistura MeOH:H₂O.

Os dados obtidos com a Si-MCM-41 mostram que esse material não se mostrou adequado para extração em fase sólida de HPA's. Isso se deve ao fato desse material provavelmente não possuir as propriedades necessárias para a extração dessas moléculas do meio aquoso, como por exemplo, distribuição, tipo e força de sítios ácidos adequada para extração.

De acordo com os estudos realizados por Mastral *et al.*¹⁴³ o volume de microporo de um material absorvente é a variável mais importante para a adsorção de HPA's. Esse trabalho, que estuda a adsorção de HPA's com diferentes números de anéis aromáticos mostrou que, para o naftaleno, o fenantreno e o pireno, a distribuição dos microporos no material absorvente contribuem diretamente para a capacidade de adsorção desses sólidos. Essa grande distribuição de volume de microporos favorece a adsorção, evitando problemas difusionais. Segundo Mastral *et al.*, o diâmetro de poro adequado para a adsorção de moléculas aromáticas deve estar na faixa de $2 d_K$ a $5 d_K$, onde d_K representa o diâmetro cinético da molécula. Similarmente, Kuehl sugere que o tamanho de poro deve ser grande o suficiente para permitir a difusão dos HPA's ao longo dos canais mesoporosos, mas, em contrapartida, deve ser pequeno o suficiente para gerar um "campo potencial" que retenha as moléculas adsorvidas. Esse autor sugere ainda que o tamanho de poro deve estar na faixa de $1d_K$ a $4d_K$, e idealmente entre $2 d_K$ e $3 d_K$.¹⁴¹ Esses dados são muito interessantes, e permitem uma correlação entre os dados da Si-MCM-41 e os dados obtidos com as outras zeólitas estudadas.

3.3.1.5 Zeólitas HBEA, HUSY e HZSM-5 Aplicadas para Extração em Fase Sólida de HPA's: Considerações Gerais.

As propriedades físico-químicas das zeólitas BEA, ZSM-5 e USY são mostradas na Tabela 39.

Tabela 39. Propriedades físico-químicas das zeólitas BEA, USY e ZSM-5 calcinadas (550 °C/ 8 h/ ar) determinadas por medidas de adsorção/dessorção de N₂.

Propriedade	BEA	USY	ZSM-5
Área superficial (m ² g ⁻¹) ^a	589	699	403
Volume de poro total (cm ³ g ⁻¹) ^b	0,90	0,39	0,26
Volume de microporo (cm ³ g ⁻¹) ^c	0,07	0,29	0,12
Área de microporo (m ² g ⁻¹) ^c	159	632	241
Área superficial externa (m ² g ⁻¹) ^c	430	67	161
Diâmetro de poro médio (nm) ^b	7,20	6,50	4,00

^a Método BET. ^b Método BJH. ^c Método *t*-plot.

O tratamento térmico causou um decréscimo esperado na área superficial total nas formas protônicas da HBEA, HUSY e HZSM-5 comparando com o valor de área superficial obtido com as formas amoniacais analisadas pela Zeolyst ($S_{\text{BET}} \text{NH}_4\text{BEA} = 680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $S_{\text{BET}} \text{NH}_4\text{USY} = 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $S_{\text{BET}} \text{NH}_4\text{ZSM-5} = 425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Dentre as zeólitas estudadas é possível observar que a HBEA apresentou os maiores valores de área superficial externa, volume de poro total e diâmetro de poro médio. Embora a zeólita HUSY apresente os maiores valores de área superficial (699 m² g⁻¹) e volume de microporo (0,29 cm³ g⁻¹), esses parâmetros parecem não contribuir para a extração dos HPA's. Considerando a notável eficiência da extração usando a zeólita HBEA, é possível concluir que a adsorção ocorre preferencialmente na área superficial externa da zeólita, e que fatores estéricos relacionados às aberturas dos poros foram determinantes para a extração dessas moléculas pelas zeólitas aqui estudadas.

A teoria de confinamento chamada “efeito ninho” pode ser usada para explicar a eficiência da zeólita HBEA na adsorção de moléculas policíclicas aromáticas. De acordo com Derouane^{144,145}, o substrato e a estrutura da zeólita devem otimizar suas estruturas reciprocamente para maximizar a interação entre eles. Essa situação será favorecida se o substrato e os canais e/ou cavidades da zeólita forem compatíveis em termos de tamanho, correspondendo a uma situação de máximo confinamento. Nesse caso, o autor estabelece que a interação física é intensificada pela relação íntima entre tamanho e forma de ambos (substrato e zeólita), onde então a adsorção acontece.

A zeólita HBEA, com um diâmetro de poro médio de 7,20 nm, foi o material que apresentou o maior espaço vazio para a adsorção dos HPA's, diferente da HZSM-5 com 6,50 nm e da HUSY, com 4,00 nm. Além disso, dentre as zeólitas estudadas, a HBEA é a única zeólita que apresenta mesoporos na estrutura. Wright *et al.*¹⁴⁶ revelaram que, durante a síntese dessa zeólita, é possível observar defeitos produzidos pela interconecção dos polimorfos A e B, gerando uma mesoporosidade peculiar dentro dessa estrutura.

Considerando as dimensões teóricas das aberturas de poro das três zeólitas estudadas, seria esperado que a adsorção dos HPA's na HUSY (a partir de uma solução aquosa) fosse maior que na HBEA e na HZSM-5. Entretanto, a estrutura não é a única variável a ser levada em consideração para a adsorção dessas moléculas, mas também acidez e hidrofobicidade desses materiais.

Diante disso, o segundo parâmetro estudado foi a hidrofobicidade. Sabe-se que a hidrofobicidade de zeólitas é altamente dependente da razão Si/Al: quanto maior é a razão Si/Al, mais hidrofóbica é a zeólita. Esse parâmetro é particularmente importante uma vez que a determinação de HPA's (moléculas hidrofóbicas) feita nesse estudo foi realizada em meio aquoso.

A composição das zeólitas comerciais usadas nesse estudo mostra razões Si/Al para a HBEA, HZSM-5 e HUSY de 12,5, 50 e 5,2 respectivamente. Embora a HZSM-5 tenha apresentado a maior hidrofobicidade, a HBEA apresentou a hidrofobicidade adequada para o processo de adsorção dos HPA's.

Zeólitas com alto teor de sílica têm sido aplicadas em uma vasta gama de processos onde a hidrofobicidade e acidez são parâmetros importantes.^{147, 148} Vignola *et al.*¹⁴⁹ descreveram um processo para adsorção de compostos apolares (incluindo solventes halogenados, compostos alifáticos e HPA's) usando zeólitas com razões Si/Al maiores que 50.

Entretanto, o uso de uma zeólita com razão Si/Al intermediária para o procedimento de extração em fase sólida é extremamente importante, considerando que o objetivo principal do processo é a recuperação total do analito após a preconcentração da amostra. A composição da zeólita HBEA comercial usada nesse estudo confirmou que a razão Si/Al de 25 é ideal para a extração dos compostos apolares aqui em questão em meio aquoso.

O último parâmetro investigado foi a acidez. Como discutido anteriormente na seção relativa a Si-MCM-41, Araújo *et al.*¹⁴¹ reportaram que os sítios ácidos ativos de peneiras moleculares tem um papel fundamental na adsorção de HPA's devido a interações eletrostáticas entre os elétrons π dos anéis aromáticos e os centros ácidos desses materiais (em adição a forças de Van der Waals).

Como mostrado anteriormente, a piridina foi a molécula prova escolhida para determinação da distribuição dos sítios ácidos dessas zeólitas. Os resultados apresentados pelos espectros de FTIR após a adsorção gasosa de piridina mostrou a presença de bandas relacionadas a moléculas de piridina coordenadas a sítios ácidos de Brønsted nas três zeólitas estudadas (~ 1540 and 1490 cm^{-1}). Bandas relacionadas a

sítios de ligação hidrogênio em 1444 cm^{-1} foram observadas na zeólita HUSY e HZSM-5, e uma banda relacionada a sítios ácidos de Lewis, em 1446 cm^{-1} , pode ser observada apenas na zeólita HBEA. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos pelo método Cal-Ad, na investigação da acidez dessas zeólitas para interações em fase líquida usando a piridina como molécula prova.

Macedo *et al.*¹³² mostraram que, quando ativada a 550 °C , a força dos sítios de Brønsted da zeólita HBEA era menor que dos sítios de Lewis. De acordo com esse estudo, os sítios de Brønsted mais fracos podem ser atribuídos a pontes isoladas Si-O(H)-Al em sítios cristalográficos estáveis. Esses sítios são resistentes a desaluminação pela calcinação a 550 °C e apresentam mobilidade de próton reduzida, ou seja, eles são menos ácidos (menores constantes de equilíbrio e entalpia de adsorção). Para a zeólita HUSY, ativada na mesma temperatura, o estudo realizado por Ghesti *et al.*³⁸ mostrou uma distribuição de sítios ácidos de Brønsted heterogêneos, porém nenhuma evidência de sítios de Lewis. Essa ausência de sítios de Lewis também foi mostrada por Drago e colaboradores¹²⁴, usando temperatura de ativação de 450 °C para a zeólita HZSM-5. De acordo com esse estudo, os sítios ácidos fortes dessa zeólita se localizam preferencialmente no interior da HZSM-5. Como dito em seções anteriores, testando moléculas prova básicas (com diferentes tamanhos) Drago e colaboradores mostraram que a superfície externa dessa zeólita contém apenas 6% dos sítios que reagem com as moléculas prova, sendo que os 94% de sítios restantes localizados no interior dos canais. Em adição a esses sítios de Brønsted, apenas sítios de ligação hidrogênio existem nessa zeólita.

A comparação desses dados com os resultados da eficiência de extração obtidos das zeólitas sugere que a adsorção de moléculas de HPA's deve ser favorecida pela presença de sítios ácidos de Lewis. Admitindo que a principal interação existente entre as

moléculas de HPA's e a zeólita ocorre entre os elétrons π dos anéis aromáticos e os centros ácidos desses materiais, a presença de uma distribuição homogênea de sítios ácidos de Lewis na zeólita HBEA após a calcinação a 550 °C foi um fator determinante para o resultado positivo alcançado com esse material.

De fato, os resultados alcançados aqui mostram que não apenas um parâmetro foi determinante, mas a conjunção de todos eles é necessária para alcançar um bom resultado na extração em fase sólida de HPA's usando zeólitas como material adsorvente. A zeólita HBEA apresentou um balanço ideal entre força e distribuição de sítios ácidos, hidrofobicidade e estrutura que favoreceram a extração dos 15 HPA's estudados.

3.3.2 Determinação via Espectroscopia Shpol'skii

Na seção anterior, os 15 HPA's foram determinados via HPLC em amostras de água. As zeólitas foram testadas como adsorventes para extração em fase sólida dessas moléculas, sendo que a zeólita HBEA apresentou os melhores resultados. Nesse contexto, expandimos a metodologia para determinação dessas moléculas utilizando a análise por espectroscopia Shpol'skii, conhecida como LETRSS (*laser excited time-resolved Shpol'skii spectroscopy*). A performance analítica do método, que envolve a extração em fase sólida dos HPA's com a zeólita HBEA (SPEZ – *solid-phase extraction using zeolite*), seguida da determinação por LETRSS foi demonstrada com a análise de três amostras de água. O método mostrou-se adequado para a análise rotineira de HPA's em amostras de água, como será mostrado na sequência.

Segundo Bystol *et al.*⁷⁷ a base da espectroscopia de luminescência molecular é a redução (ou até eliminação) do alargamento de bandas não homogêneas. O efeito Shpol'skii reduz esse alargamento de banda usando uma matriz uniforme congelada.

Sob as condições Shpol'skii, as moléculas de HPA's ocupam um pequeno número de sítios cristalográficos (idealmente um) quando a matriz é congelada a temperatura de

77 K ou inferiores. Congelando os HPA's em uma matriz uniforme, o alargamento de bandas não homogêneas é reduzido, produzindo excitação vibracionalmente resolvida e espectros de fluorescência com excelente resolução para a identificação direta dessas moléculas (Figura 56).^{77, 92}

Embora o efeito Shpol'skii seja significativo a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), a melhor resolução espectral é obtida na temperatura do hélio líquido (4,2 K). Sob essas condições, as larguras das bandas espectrais podem ser observadas 100 vezes mais estreitas do que as bandas observadas a temperatura ambiente.⁹² Essa resolução espectral obtida depende primordialmente da similaridade entre as dimensões moleculares do HPA e do solvente usado.

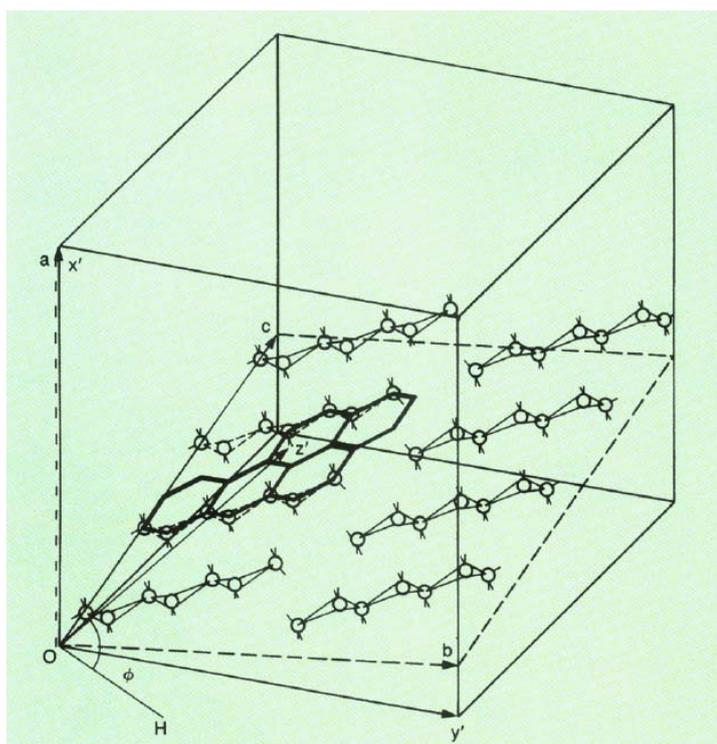


Figura 56. Representação esquemática da substituição de uma molécula do benzo[a]pireno em um plano lamelar do cristal de n-heptano. Adaptada da referência 150.

No caso específico dos 15 HPA's aqui estudados, o critério de seleção se fez levando em consideração o solvente que apresentava comprimento compatível com o comprimento do HPA. Bystol e colaboradores ⁷⁷ reportaram a otimização desses solventes para os 15 HPA's. Desse modo temos cinco *n*-alcanos escolhidos, como mostra a Figura 57: *n*-pentano (naftaleno, acenafteno e acenaftileno), *n*-hexano (fenantreno e pireno), *n*-heptano (fluoreno, fluoranteno, benzo[*g,h,i*]perileno, benzo[*b*]fluoranteno e antraceno), *n*-octano (benzo[*a*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno, criseno e benzo[*a*]antraceno) e *n*-nonano (indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*k*]fluoranteno).

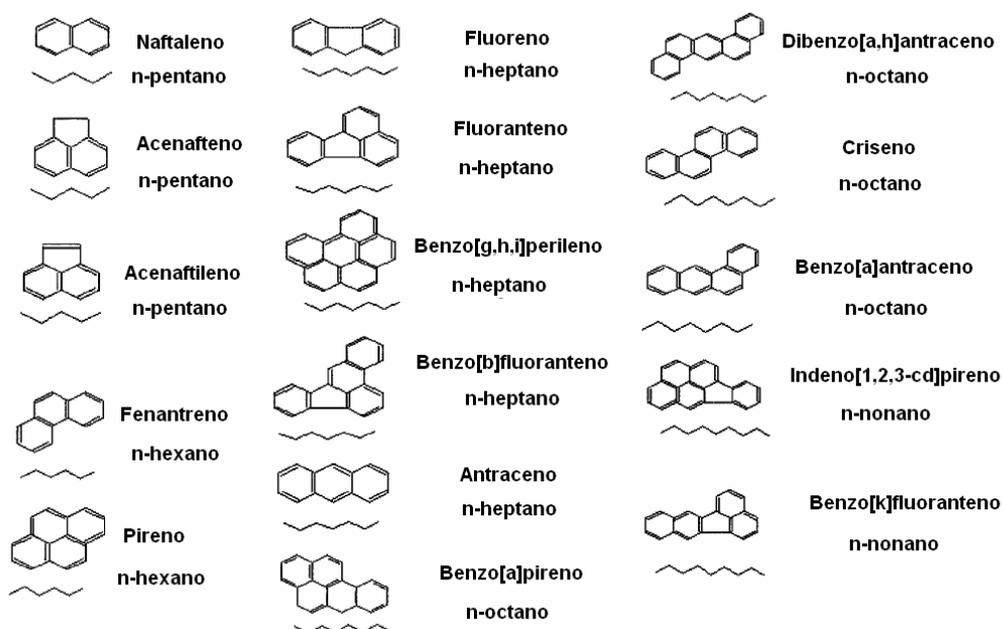


Figura 57. Estrutura química dos 15 HPA's estudados e seus solventes Shpol'skii. Adaptada da referência [77].

Considerando que o uso de cinco solventes orgânicos por amostra é praticamente impossível, trabalhos recentes demonstraram que para a determinação dos 15 HPA's sob condições Shpol'skii genéricas apenas um *n*-alcano (*n*-hexano ou *n*-octano) e apenas um

comprimento de onda (283,2 nm) podem ser usados com precisão. Essa excitação genérica permite que o analista opere o laser com apenas um corante orgânico. A pior sobreposição de fluorescência encontrada foi observada entre o naftaleno e o acenafteno. Todos os outros picos não apresentam sobreposição (Figura 58).⁹²

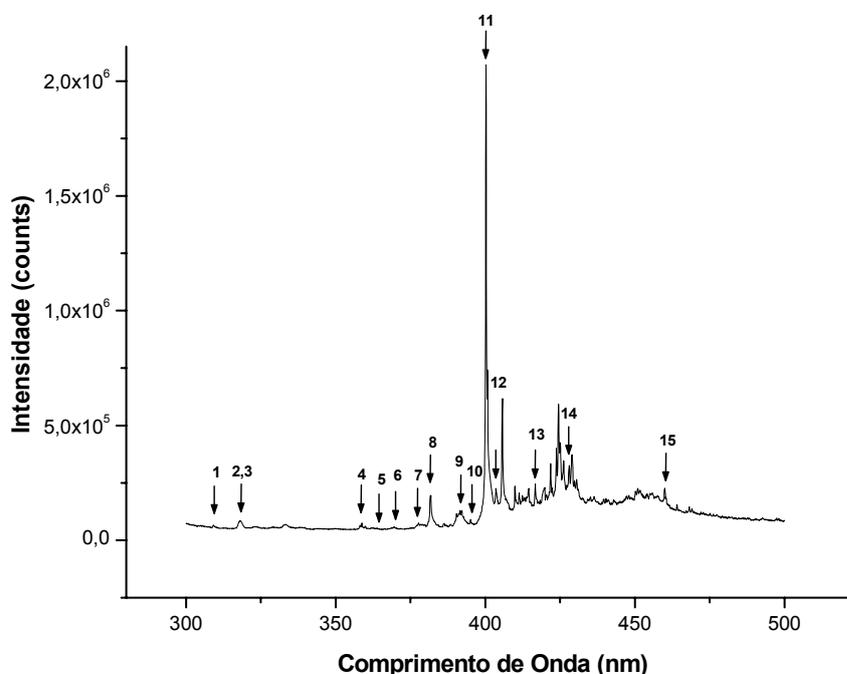
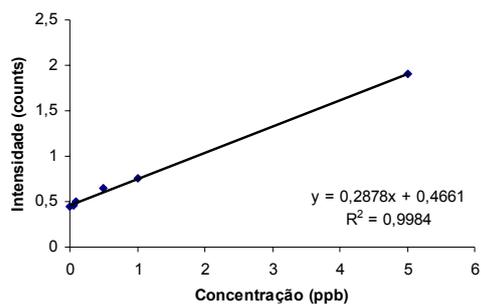
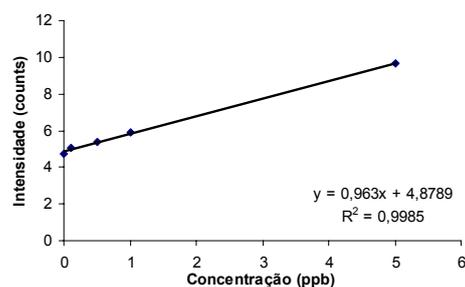


Figura 58. Espectro padrão de uma mistura dos 15 HPA's (50 ppb em octano, excitação em 283,2 nm, *gate delay* 5 ns e *gate width* 1000 ns): (1) fluoreno; (2) naftaleno; (3) acenafteno; (4) criseno; (5) fenantreno; (6) pireno; (7) antraceno; (8) benzo[a]antraceno; (9) dibenzo[a,h]antraceno; (10) benzo[b]fluoranteno; (11) benzo[a]pireno; (12) fluoranteno; (13) benzo[g,h,i]perileno; (14) benzo[*l*]fluoranteno e (15) indeno[1,2,3-*cd*]pireno.

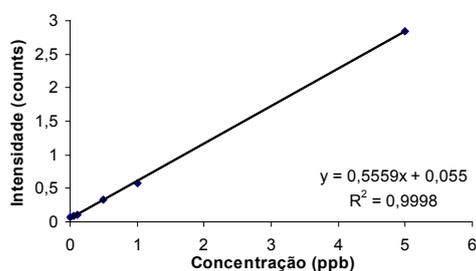
As purezas espectrais nos comprimentos de onda alvo foram confirmadas via medida do tempo de vida, obtidas das misturas sintéticas com os 15 HPA's em concentrações 100 vezes maiores do que os HPA's alvo. Os tempos de vida de fluorescência foram obtidos via o procedimento WTM. A Figura 60 mostra quatro exemplos típicos de curvas analíticas obtidas via análise SPEZ-LETRSS.



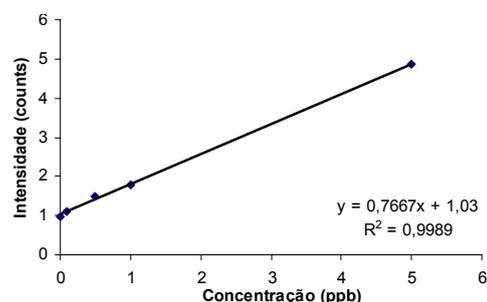
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 59. Faixas de concentração das curvas analíticas obtidas via SPEZ-LETRSS para algumas moléculas: (a) benzo[a]antraceno; (b) dibenzo[a,h]antraceno; (c) benzo[a]pireno e (d) benzo[k]fluoranteno.

As amostras padrão foram preparadas em água nanopura com microlitros da mistura dos HPA's em 1% metanol/água (v/v). A extração em fase sólida usando a zeólita (SPEZ) foi feita seguindo o mesmo procedimento experimental descrito para a determinação via HPLC, usando 2 mg e 1 mL de solução aquosa contendo os HPA's. A única diferença é que, na etapa da eluição, além dos 100 μ L da mistura MeOH:H₂O (70:30, v/v), foram adicionados 100 μ L do alceno (*n*-octano). Essa alíquota era então submetida a análise por LETRSS.

Todas faixas lineares de concentração foram baseadas nas intensidades médias de pelo menos cinco concentrações de HPA. As intensidades médias correspondem a um mínimo de nove medidas feitas nas alíquotas coletadas em triplicata, coletadas de três experimentos individuais. Experimentos adicionais não foram feitos para alcançar o limite máximo das curvas. As menores concentrações lineares correspondem aos limites de quantificação, os quais são calculados com $10 S_B/m$, onde S_B é o desvio padrão de 16 determinações de branco na base do pico, e m é a inclinação da curva analítica. Os excelentes coeficientes de correlação linear demonstram a existência de relações lineares em todos os casos. Os limites de detecção (LOD's), os quais são calculados com $3 S_B/m$, variaram de $0,78 \text{ ng L}^{-1}$ (benzo[a]pireno) a 258 ng L^{-1} (naftaleno). Os desvios padrões relativos demonstram uma excelente precisão nas medidas a níveis de concentração em partes por trilhão.

A aplicabilidade do método SPEZ – LETRSS foi testada em três amostras de água: água nanopura, água de torneira e água de um lago. A Tabela 40 apresenta os valores de recuperação total (%OR, *overall recovery*) obtida para os 15 HPA's estudados nas diferentes matrizes.

Tabela 40. Recuperação total dos 15 HPA's via SPEZ – LETRSS.

HPA ^a	Nanopura ^b		Torneira ^b		Lago ^b	
	OR (%)	RSD (%)	OR (%)	RSD (%)	OR (%)	RSD (%)
Fluoreno	103,1 ± 6,48	5,91	108,5 ± 1,96	1,81	99,4 ± 10,4	1,81
Naftaleno	97,68 ± 9,73	9,67	100,5 ± 5,36	5,33	84,6 ± 10,5	5,33
Acenafteno	100,8 ± 9,74	9,12	97,5 ± 10,5	10,7	111,0 ± 8,27	10,7
Criseno	99,39 ± 5,97	5,95	100,7 ± 5,06	5,02	99,3 ± 10,2	10,3
Fenantreno	103,4 ± 8,13	8,01	94,2 ± 4,16	4,42	100,4 ± 7,49	7,46
Pireno	90,08 ± 1,56	1,95	88,2 ± 1,80	1,33	90,2 ± 9,36	10,4
Antraceno	98,13 ± 2,88	3,00	99,3 ± 2,63	2,65	97,4 ± 9,08	9,32
Benzo[a]antraceno	94,91 ± 9,39	9,65	91,3 ± 1,50	1,65	96,3 ± 9,63	10,0
Dibenzo[a,h]antraceno	64,76 ± 4,33	7,24	74,4 ± 8,35	11,2	80,2 ± 2,18	2,72
Benzo[b]fluoranteno	99,39 ± 3,80	3,84	91,3 ± 8,81	9,81	95,2 ± 8,56	9,27
Benzo[a]pireno	101,9 ± 8,10	7,98	88,0 ± 8,73	9,93	98,7 ± 15,1	15,3
Fluoranteno	95,17 ± 9,13	8,95	84,6 ± 3,73	4,42	105,1 ± 13,6	12,9
Benzo[g,h,i]perileno	91,16 ± 1,95	2,15	84,4 ± 5,71	6,77	72,5 ± 7,26	10,0
Benzo[k]fluoranteno	64,43 ± 1,77	2,78	65,6 ± 5,88	9,64	70,3 ± 7,82	10,4
Indeno[1,2,3-cd]pireno	81,06 ± 1,49	1,81	77,8 ± 3,27	4,20	75,0 ± 9,72	13,0

a. Todas as soluções foram preparadas em 1% metanol-água (v/v).

b. Todos os valores representam a média das medidas analisadas das três alíquotas de cada amostra.

A comparação entre a determinação feita via LETRSS e HPLC revela que a espectroscopia Shpol'skii promoveu melhor recuperação total dos 15 HPA's analisados, mostrando que esse método pode ser usado com precisão para a determinação dessas moléculas em meio aquoso.

A aplicação da metodologia proposta para a determinação dos 15 HPA's em meio aquoso apresentou inúmeras vantagens quando comparada a metodologias tradicionais. A precisão das medidas, o curto tempo de análise e a grande variedade de compostos analisados são apenas alguns pontos positivos apontados por essa nova abordagem, mostrando que as zeólitas podem ser usadas como materiais adsorventes para essas análises de rotina.

capítulo

4

Conclusão

4. CONCLUSÃO

A obtenção dos catalisadores pelo método de impregnação se apresentou como uma boa técnica de preparação dos materiais. A síntese do precursor utilizado (o ácido tungústico) se mostrou simples e eficiente, conforme observada pelas técnicas de FTIR e DRX. A modificação dos materiais zeolíticos foi avaliada por diferentes técnicas de caracterização e se mostrou uma alternativa interessante para a preparação desses materiais.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores mostraram que a estrutura zeolítica foi mantida em todos os casos indicando que o óxido foi bem distribuído na superfície dos suportes. Os materiais zeolíticos modificados apresentaram uma nova distribuição ácida dos sítios, mostrando o impacto do WO_3 nas propriedades desses materiais.

Os estudos de acidez pelo método Cal-Ad e análise de TG/TPD da adsorção de piridina mostraram que a Si-MCM-41 possui sítios ácidos mais fortes do que a sílica-gel. Os sítios foram assinalados como clusters de ligação hidrogênio entre grupos silanóis adjacentes, com $\Delta H = -95,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = -250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, localizados principalmente dentro dos mesoporos. Além disso, a Si-MCM-41 foi capaz de reter piridina a temperaturas mais altas que a sílica-gel, o que foi causado pelo ordenamento hexagonal de longo alcance da estrutura porosa do material. A eficiência da quimissorção é geralmente determinada pelas propriedades de superfície do material. Por exemplo, os sítios ácidos da zeólita HZSM-5 são diferentes e podem influenciar significativamente a ativação de vários substratos em reações catalíticas. Com isso, demonstramos a importância dos parâmetros termodinâmicos, e confirmamos que os fenômenos catalíticos e de adsorção são muito complexos.

Estudando a série de catalisadores ácidos desenvolvidos na presente tese, e considerando as características ácidas apresentadas pelos materiais zeolíticos modificados com WO_3 , os catalisadores sintetizados foram alvo de estudos de esterificação do ácido oléico com etanol. Os bons resultados obtidos com as reações mostram a possibilidade do uso desses em reações de transesterificação utilizando óleos de baixa qualidade (ou com altos teores de AGL's). Em particular, o catalisador contendo 11,4% WO_3/USY mostrou uma ótima atividade catalítica, mesmo após quatro ciclos de reação. A presença do óxido tornou a distribuição dos sítios mais ativa frente à reação de esterificação, pois protegeu os sítios mais ácidos da zeólita contra a desativação pela presença de água.

Nesse trabalho consideramos também aplicação das zeólitas para extração em fase sólida de HPA's, tanto na suas formas puras quanto na suas formas modificadas com WO_3 . Esses materiais foram aplicados como novos adsorventes, considerando a afinidade desses com os HPA's. Além disso, novas metodologias para a determinação precisa desses compostos foram propostas (para os 16 HPA's), utilizando duas técnicas: HPLC e Espectroscopia Shpol'skii. Os dados obtidos mostraram que diferentes parâmetros estão associados ao processo de adsorção (acidez, hidrofobicidade, estrutura e rede de canais, etc), e dentre as zeólitas estudadas a HBEA se destacou por suas propriedades singulares. A precisão das medidas, o curto tempo de análise e a grande variedade de compostos analisados são apenas alguns pontos positivos apontados por essa nova abordagem, mostrando que as zeólitas podem ser usadas como materiais adsorventes para análises de rotina de amostras de água contaminadas com HPA's.

capítulo

5

Referências

5. REFERÊNCIAS

1. Dyer, A. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*; Wiley: New York, 1988.
2. Carr, D.D. *Industrial Minerals and Rocks*; Society of Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 6th ed.: Colorado, 1994.
3. Guisnet, M.; Gilson, J-P. *Zeolites for Cleaner Technologies*; Imperial College Press: London, 2002, ch 1.
4. Guisnet, M.; Ribeiro, F.R. *Zeólitos – Um Nanomundo a Serviço da Catálise*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
5. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
6. Luna, F.J.; Schuchardt, U. *Quím. Nova* **2001**, *24*, 885.
7. Sheldon, R.A.; Downing, R.S. *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 163.
8. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
9. Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker: New York, 2003.
10. Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*; Wiley: Singapore, 2007.
11. Cundy, C.S.; Cox, P.A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
12. Giannetto, G. *Zeólitos – Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales*; Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
13. Mascarenhas, A.J.; Oliveira E.C.; Pastore, H. *Cadernos Temáticos Química Nova na Escola* **2002**, *2*, 25.
14. Busca, G. *Chem.Rev.* **2007**, *107*, 5366.
15. Macedo, J.L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brazil, 2003.
16. Macedo, J.L.; *PhD Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
17. <http://www.iza-online.org/>, accessed in November 2008.

18. Weitkamp, J.; *Solid State Ionics*, **2000**, *131*, 175.
19. Yousheng, T.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896.
20. Díaz, I.; Kokkoli, E.; Terasaki, O.; Tsapatsis, M. *Chem. Matter.* **2004**, *16*, 5226.
21. *Verified Synthesis of Zeolite Materials*; Synthesis Commission of the International Zeolite Association; Elsevier: Amsterdam, 2001.
22. Ginter, D.M.; Bell, A.T.; Radke, C.J. *Synthesis of Microporous Materials, Vol I, Molecular Sieves*; ed. M.L. Occelli and H.E. Robson, Nostrand Reinhold: New York, 1992.
23. Cambor, M.A.; Pérez-Pariente, J. *Zeolites*, **1991**, *11*, 202.
24. Kanazirev, V.; Price, G.L. *J. Catal.*, **1996**, *161*, 156.
25. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm>, accessed in July 2009.
26. http://www.exxonmobil.com/apps/refiningtechnologies/catalyst/mn_catalyst.html, accessed in July 2009.
27. Nowak, I.; Feliczak, A.; Nekoksová, I.; Cejka, J. *Appl. Catal., A* **2007**, *321*, 40.
28. Sobczak, I.; Kieronczyk, N.; Trejda, M.; Ziolk, M. *Catal. Today* **2008**, *139*, 188.
29. Selvaraj, M.; Pandurangan, A.; Seshadri, K.S.; Sinha, P. K.; Lal, K.B. *Appl. Catal., A* **2003**, *242*, 347.
30. Llanos, A.; Melo, L.; Avendaño, F.; Montes, A.; Brito, J. L. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 20.

31. Mokaya, R.; Jones, W.; Luan, Z.; Alba, M.D.; Klinowski, J. *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 113.
32. Preethi, M.E.L.; Revathi, S.; Sivakumar, T.; Manikandan, D.; Divagar, D.; Rupa, A.V.; Palanichami, M. *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 56.
33. Ziolek, M.; Sobczak, I.; Nowak, I.; Decyk, P.; Lewandowska, A.; Kujawa, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 195.
34. Sobczak, I.; Ziolek, M.; Nowacka, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 103.
35. Okuhara, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
36. <http://www.ebah.com.br/fundamentos-de-adsorcao-doc-a22141.html> accessed in March 2010.
37. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. *Catal. Today* **2003**, *77*, 299.
38. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 27.
39. Shu, Q.; Yang, B.; Yuan, H.; Qing, S.; Zhu, G. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2159.
40. Huang, S.; Liu, S.; Zhu, Q.; Zhu, X.; Xin, W.; Liu, H.; Feng, Z.; Li, C.; Xie, S.; Wang, Q.; Xu, L. *Appl. Catal., A* **2007**, *323*, 94.
41. Amin, N.A.S.; Pheng, S.E. *Catal Commun.* **2006**, *7*, 403.
42. Herrera, J.E.; Kwak, J.H.; Hu, J.Z.; Wang, Y.; Peden, C.H.F.; Macht, J.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2006**, *239*, 200.
43. Martín, C.; Solana, G.; Malet, P.; Rives, V. *Catal. Today* **2003**, *78*, 365.

44. Barton, D.G.; Soled, S.L.; Iglesia, E. *Top. Catal.* **1998**, *6*, 87.
45. Wachs, I.E.; Kim, T.; Ross, E.I. *Catal. Today* **2006**, *116*, 162.
46. López, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G. *J. Catal.* **2007**, *247*, 43.
47. Demirbas, A. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31*, 466.
48. Chung, K.H.; Chang, D.R.; Park, B.G. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 7438.
49. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
50. Zabeti, M.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 770.
51. Guo, W.; He, M.; Yang, Z.; Lin, C.; Quan, X.; Wang, H. *Chemosphere* **2007**, *68*, 93.
52. Cai, Q-Y.; Mo, C-H.; Li, Y-H.; Zeng, Q-Y.; Katsoyiannis, A. ; Wu, Q-T.; Férard, J.F. *Chemosphere* **2007**, *68*, 159.
53. Enell, A.; Fuhrman, F.; Lundin, L.; Warfvinge, P.; Thelin, G. *Environ. Pollut.* **2008**, *152*, 285.
54. Rivas, F. J. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138*, 234.
55. Cavalcante, R. M.; Filho, N. S. M.; Viana, R. B.; Oliveira, I. R. N.; Nascimento, R.F.; Silveira, E. R.; Freire, G.S. S. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 560.
56. Durant, J. L.; Lafleur, A.L.; Plummer, E. F.; Taghizadeh, K.; Busby, W. F.; Thilly, W. G. *Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1894.
57. Cincinelli, A.; Bubba, M. D.; Martellini, T.; Gambado, A.; Lepri, L. *Chemosphere* **2007**, *68*, 472.
58. Allen, J. O.; Durant, J. L.; Dookeran, N. M.; Taghizadeh, K. ; Plummer, E. F.; Lafleur, A. L. ; Sarofim, A. F. ; Smith, K.A. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1928.

59. Hsu, Y-Y.; Hsiung, T-L. ; Wanga, H. P. ; Fukushima, Y. ; Wei, Y-L. ; Chang, J-E. *Mar. Pollut. Bull.* **2008**, *57*, 873.
60. Almeida, F. V.; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1976.
61. Vasiluk, L.; Pinto L. J.; Walji, Z. A.; Tsang, W. S.; Gobas, F. A. P. C.; Eickhoff, C.; Moore, M. M. *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, *26*, 387.
62. Lakshman, M. K.; Keeler, J. C.; Ngassa, F. N.; Hilmer, J. H.; Pradhan, P.; Zajc B.; Thomasson, K. A. *J. Am. Soc.* **2007**, *129*, 68.
63. Pavanello, S.; Pulliero, A.; Saia, B. O.; Clonfero, E. *Mutation Research – Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **2006**, *611*, 54.
64. Knafla, A.; Phillipps, K. A.; Brecher, R. W.; Petrovic, S.; Richardson, M. *Regul. Toxicol. Pharm.* **2006**, *45*, 159.
65. Shor, L. M.; Kosson, D. S.; Rockne, K. J.; Young, L. Y.; Taghon, G. L. *Risk Analysis* **2004**, *24*, 1109.
66. Costa, A. F. *Dissertação de Mestrado*. Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, Brazil, 2001.
67. Peaden, P. A.; Lee, M. L.; Hirata, Y.; Novotny, M. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2268.
68. Wise, S.A.; Benner, B. A.; Liu, H.; Byrd, G. D.; Colmsjoe, A. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 630.
69. Scotta, A. C.; Whittalb, R. M.; Fedoraka, P.M. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 2451.
70. Achtena, C.; Hofmanna, T. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 2461.
71. Allen, J. O.; Dookeran, N. M.; Smith, K. A.; Sarofim, A. F. ; Taghizadeh, K.; Lafleur, A. L. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1023.
72. Colmsjö, A. L.; Östman, C. E. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 183.

73. Devanesan, P. ; Ariese, F. ; Jankowiak, R.; Small, G. J. ; Rogan, E. G.; Cavalieri, E.L. *Chem. Res. Toxicol.* **1999**, *12*, 789.
74. Devanesan, P.; Ariese, F.; Jankowiak, R.; Small, G. J.; Rogan, E. G.; Cavalieri, E.L. *Chem. Res. Toxicol.* **1999**, *12*, 796.
75. <http://ehp.niehs.nih.gov/roc/ninth/rahc/pahs.pdf>, accessed in February 2009.
76. Marcé, R.M.; Borrull, F. *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 273.
77. Bystol, A.J.; Whitcomb, J.L.; Campiglia, A.D. *Environmental Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2566.
78. García-Falcón, M.S.; Pérez-Lamela, M.; Simal-Gándara, J. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 6897.
79. Nazarkina, S.G.; Bulanova, A.V.; Larionov, O.G. *J. Anal. Chem.* **2001**, *56*, 348.
80. Oliferova, L.; Statkus, M.; Tsylin, G.; Shpigun, O.; Zolotov, Y. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *538*, 35.
81. Xu, L.; Lee, H.K. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1192*, 203.
82. Yang, K.; Xing, B. *Environ. Pollut.* **2007**, *145*, 529.
83. Wang, H.; Campiglia, A.D. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8202.
84. Arruda, A.F.; Yu, S.; Campiglia, A.D. *Talanta* **2003**, *59*, 1199.
85. Freedman, M.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3834.
86. Nogueira, H.I.S.; Cavaleiro, A.M.V.; Rocha, J.; Trindade, T.; Jesus, J.D.P. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 683.
87. Costa, A.A.; Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Braga, V.S.; Santos, M.M.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *282*, 149.
88. Klinowski, J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1459.
89. Drago, R.S. *Applications of Electrostatic-Covalent Models in Chemistry*; Surfside Scientific Publishers: Florida, 1994.

90. Campiglia, A.D.; Bystol, A.J.; Yu, S. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 484.
91. Campiglia, A.D.; Yu, S.; Bystol, A.J.; Wang, H. *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, 1682.
92. Wang, H.; Yu, S.; Campiglia, A.D. *Anal. Biochem.* **2009**, *385*, 249.
93. Bystol, A.J.; Thorstenson, T.; Campiglia, A.D. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4424.
94. Kanan, S.M.; Lu, Z.; Cox, J.K.; Bernhardt, G.; Tripp, C.P. *Langmuir* **2002**, *18*, 1707.
95. Fait, M.J.G.; Lunkb, H.-J.; Feist, M.; Schneider, M.; Dannb, J.N.; Frisk, T.A. *Thermochim. Acta* **2008**, *469*, 12.
96. Barros, I.C.L. *Thesis*. Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
97. Wongmaneenil, P.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1079.
98. Oliveira, C.F.; Dezaneti, L.M.; Garcia, F.A.C.; Macedo, J.L.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; Alvim, K.S.P. *Appl. Catal., A* **2010**, *372*, 153.
99. Cid, R.; Neira, J.; Godoy, J.; Palacios, J.M.; Mendioroz, S.; Agudo, A.L. *J. Catal.* **1993**, *141*, 206.
100. Lucas, A.; Valverde, J.L.; Rodriguez, L.; Sanchez, P.; Garcia, M.T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *171*, 195.
101. Makarova, M.A.; Dwyer, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6337.
102. Sarish, S.; Devassy, B.M.; Halligudi, S.B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *235*, 44.
103. Bernholc, J.; Horsley, J.A.; Murrell, L.L.; Sherman, L.G.; Soled, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1526.
104. Kim, T.; Burrows, A.; Kiely, C.J.; Wachs, I.E. *J. Catal.* **2007**, *246*, 370.
105. Yan, Z.; Ma, D.; Zhuang, J.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Chang, F.; Xu, L.; Liu, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, *194*, 153.

106. Omegna, A.; Bokhoven, J.A.; Prins, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8854.
107. Engelhardt, G.; Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons: New York, 1987
108. Gore, K.U.; Abraham, A.; Hegde, S.G.; Kumar, R.; Amoureux, J.P.; Ganapathy, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6115.
109. Yang, C.; Xu, Q. *Zeolites* **1997**, *19*, 404.
110. Nandhini, K.U.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *243*, 183.
111. Caponetti, E.; Minoja, A.; Saladino, M.L.; Spinella, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 490.
112. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R. *Catálise Heterogênea*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
113. Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Belver, C.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M.A. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 49.
114. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 95.
115. Shylesh, S.; Singh, A.P. *J. Catal.* **2006**, *244*, 52.
116. Gil, V.M.S.; Geraldes, C.F.G.C. *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987
117. Igarashi, N.; Koyano, K.A.; Tanaka, Y.; Nakata, S.; Hashimoto, K.; Tatsumi, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 43.
118. Chen, C.-Y.; Li, H.-X.; Davis, M.E. *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
119. Lin, H.-P.; Yang, L.-Y.; Mou, C.-Y.; Liu, S.-B.; Lee, H.-K. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 253.

120. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J. *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
121. Jia, C.; Beaunier, P.; Massiani, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 69.
122. Zholobenko, V.L.; Plant, D.; Evans, A.J.; Holmes, S.M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 793.
123. Chronister, C.W.; Drago, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4793.
124. Drago, R.S.; Dias, S.C.; Torrealba, M.; Lima, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
125. Oye, G.; Sjoblom, J.; Stocker, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *89-90*, 439.
126. Parry, E.P. *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
127. Basila, M.R.; Kantner, T.R.; Rhee, K.H. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3197.
128. Hughes, T.R.; White, H.M. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2192.
129. Sumiya, S. *Appl. Catal., A* **2010**, *372*, 82.
130. Janchen, J.; Stach, H.; Busio, M.; Wolput, J.H.M.C. *Thermochim. Acta* **1998**, *312*, 33.
131. Drago, R.S.; Webster, C.E.; McGilvray, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 538.
132. Macedo, J.L.; Ghesti, G.F.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1584.
133. Seddegi, Z.S.; Budrthumal, U.; Al-Arfaj, A.A.; Al-Amer, A.M.; Barri, S.A.I. *Appl. Catal., A* **2002**, *225*, 167.
134. Shen, S.-C.; Kawi, S. *Appl. Catal., B* **2003**, *45*, 63.
135. Occelli, M.L.; Biz, S.; Auroux, A. *Appl. Catal., A* **1999**, *183*, 231.

136. Peters, T.A.; Benes, N.E.; Holmen, A.; Keurentjes, J.T.F. *Appl. Catal., A* **2006**, 297, 182.
137. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. *Appl. Catal., A* **2009**, 355, 139.
138. Caeiro, G.; Lopes, J.M.; Magnoux, P.; Ayrault, P.; Ribeiro, F. R. *J Catal.* **2007**, 249, 234.
139. Cheng, H.; Reinhard, M. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 7694.
140. Jonsson, S.; Persson, Y.; Frankki, S.; Bavel, B.; Lundstedt, S.; Haglund, P.; Tysklind, M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 86.
141. Araújo, R.S.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 108, 213.
142. Kuehl, G. H.; US Patent 5,583,277 **1996**.
143. Mastral, A.M.; García, T.; Callén, M.S.; Murillo, R.; Lopez, J.M.; Navarro, M.V. *Fuel Process. Technol.* **2002**, 77-78, 365.
144. Derouane, E. G. *J. Mol. Catal. A: Chem* **1998**, 134, 29.
145. Derouane, E.G.; Chang, C.D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35-36, 425.
146. Wright, P.A.; Zhou, W.; Pérez-Pariente, J.; Arranz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 494.
147. Majano, G.; Delmotte, L.; Valtchev, V.; Mintova, S. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4184.
148. Mintova, S.; Valtchev, V.; Onfroy, T.; Marichal, C.; Knözinger, H.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 237.
149. Vignola, R.; Bernardi, A.; Grillo, G.; Sisto, R.; US Patent 0159530, **2009**.
150. D'Silva, A.P.; Fassel, V.A. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 985.

Anexos

6. ANEXOS

6.1 ANEXO I

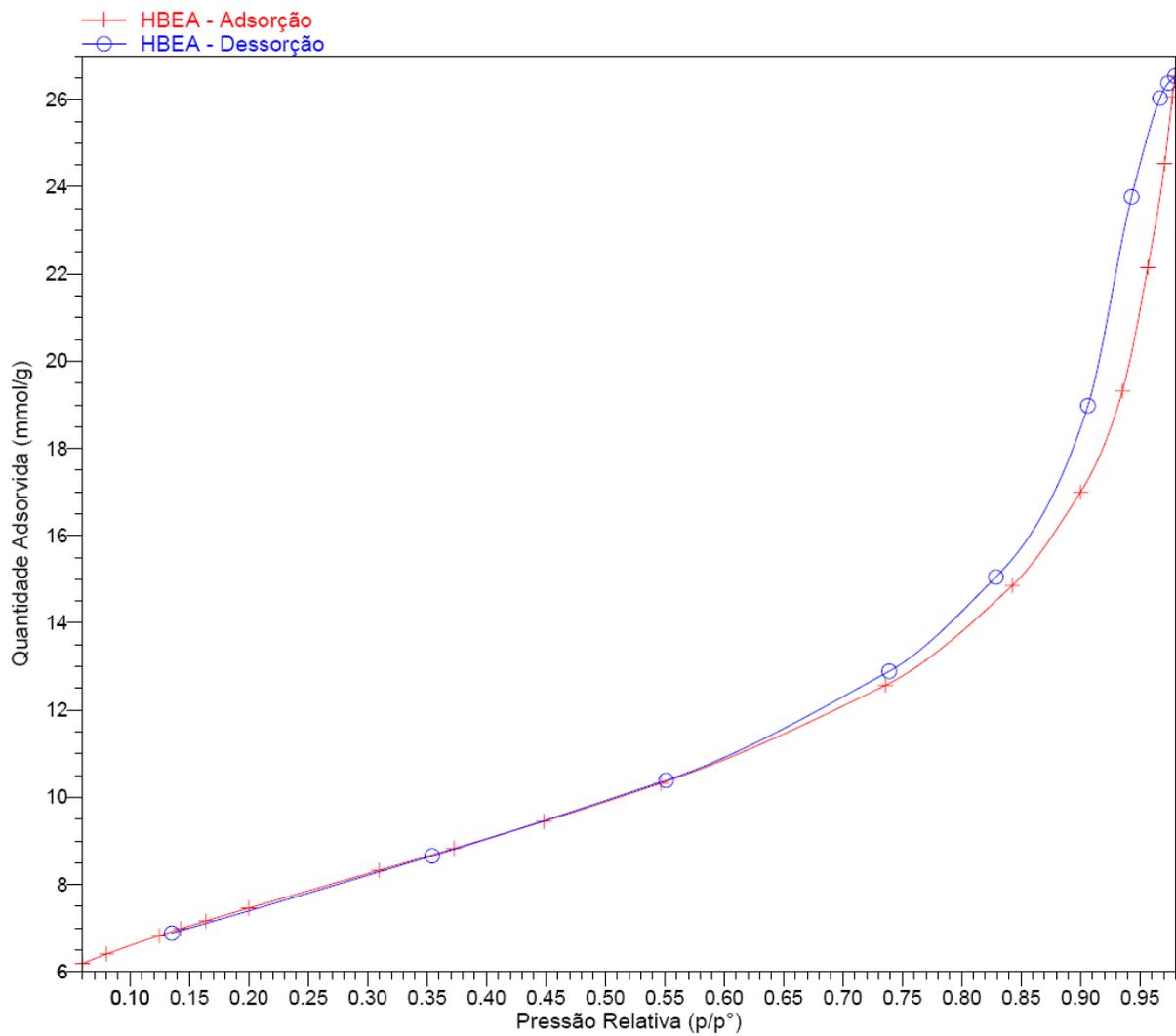


Figura 60. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da zeólita HBEA.

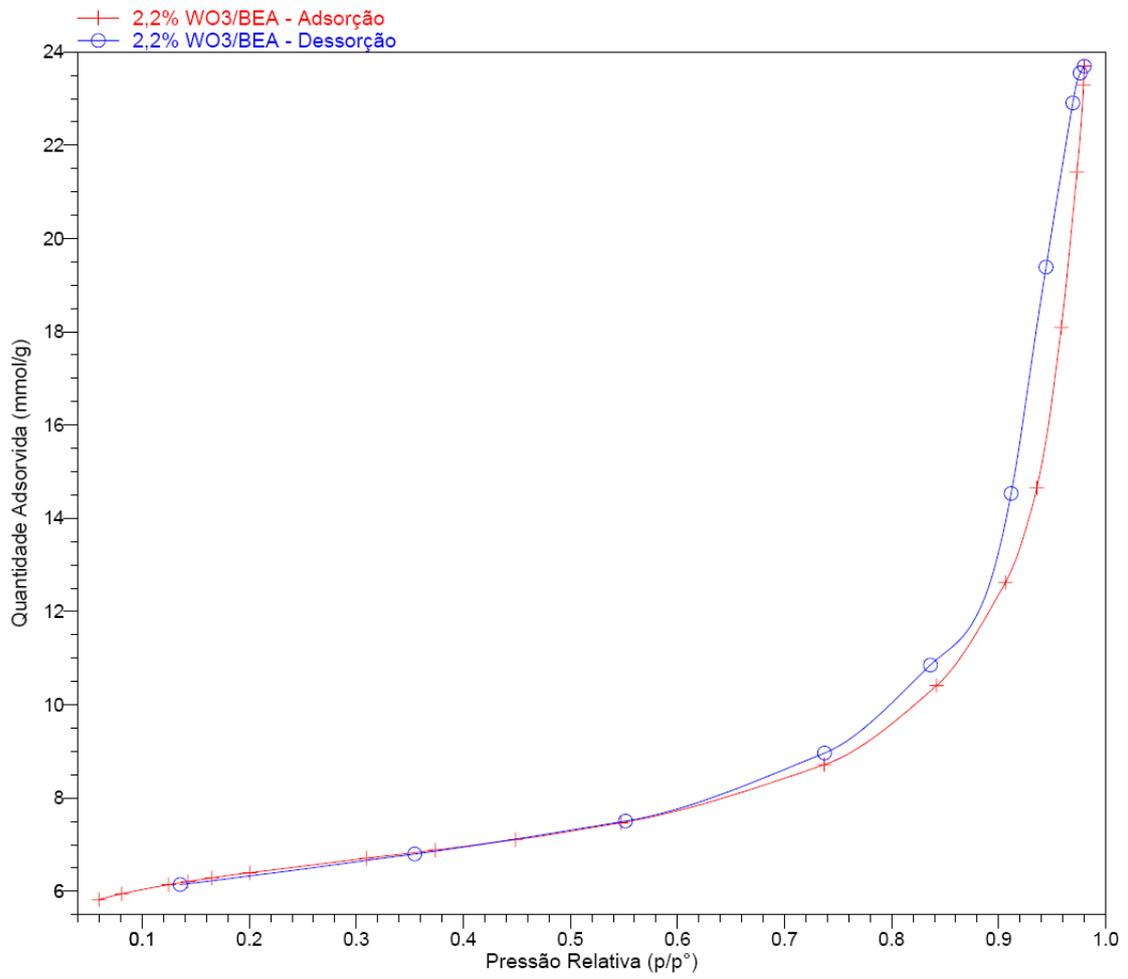


Figura 61. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 2,2% WO₃/BEA.

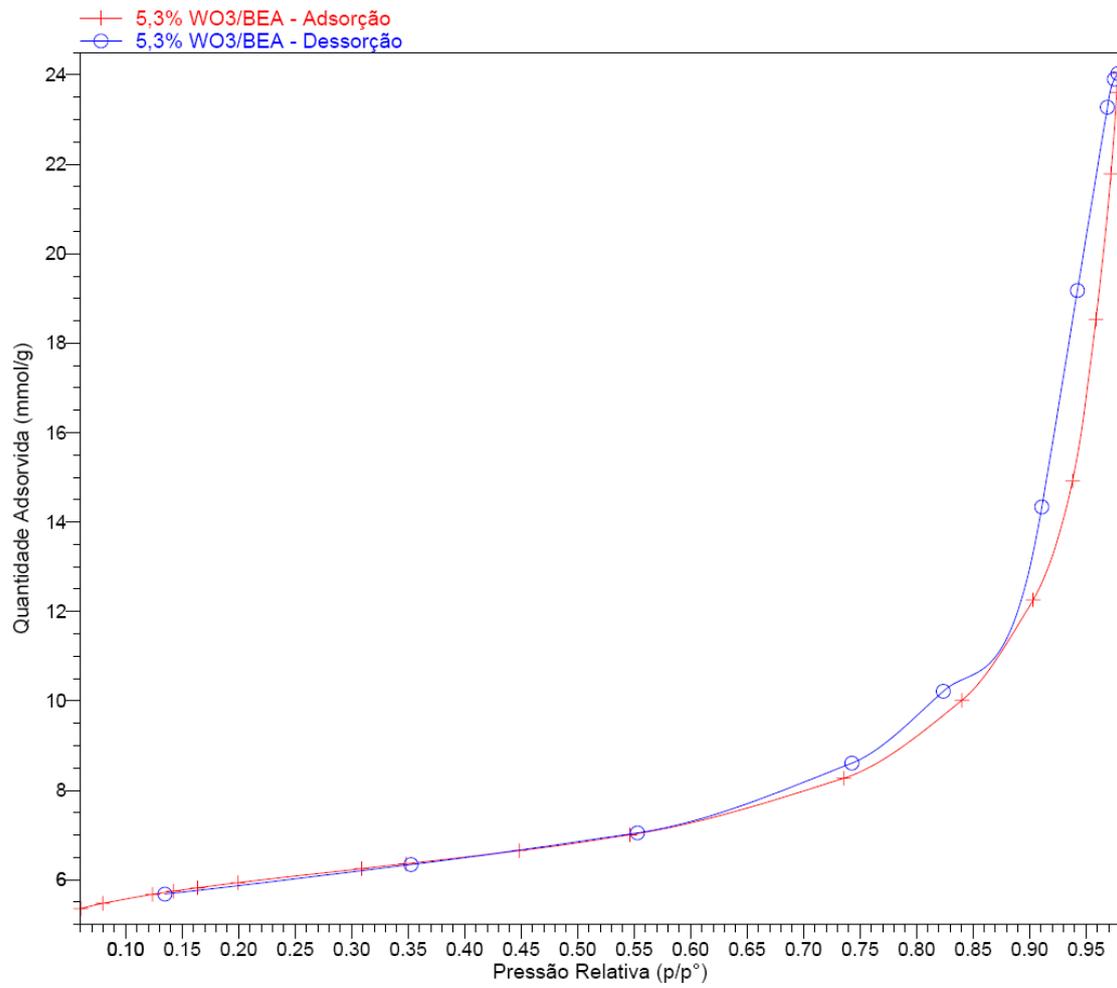


Figura 62. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da amostra 5,3% WO₃/BEA.

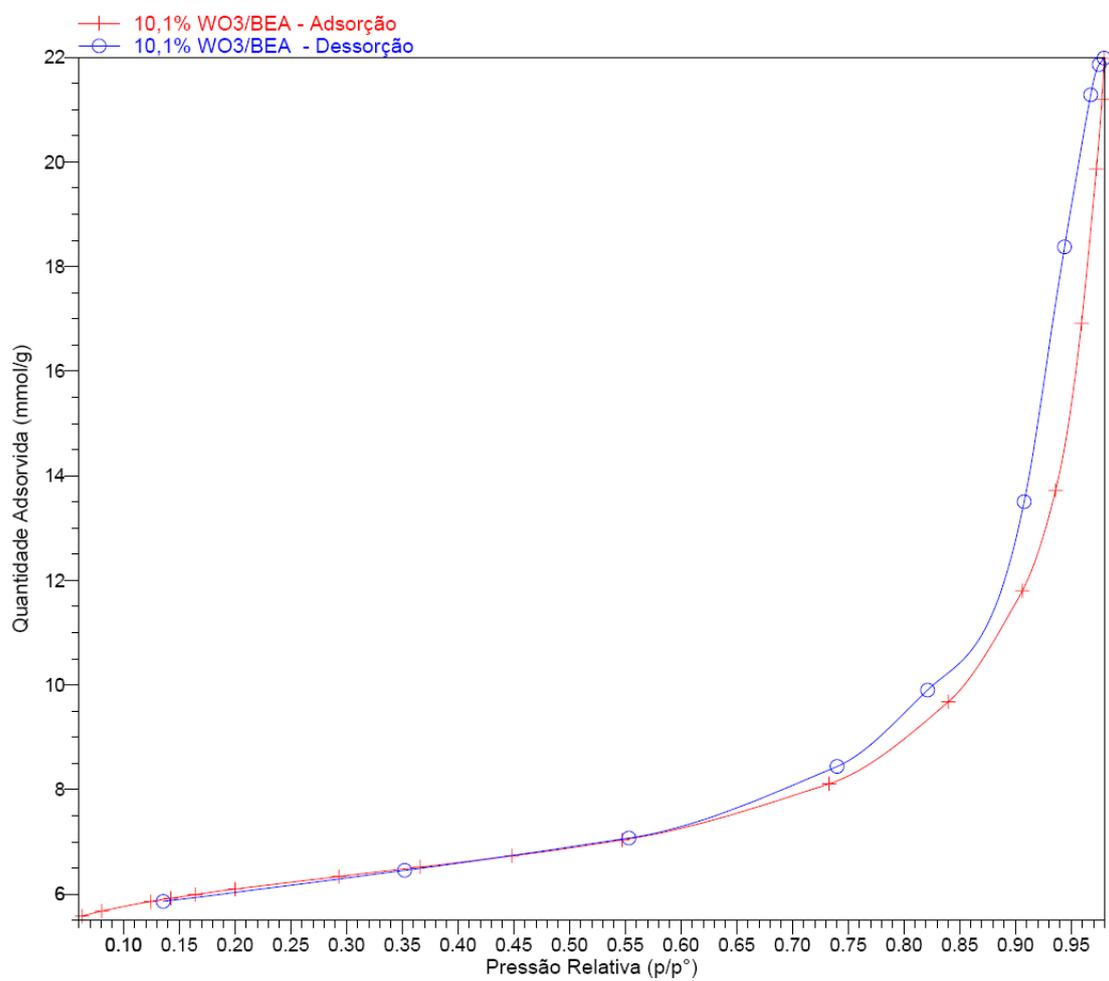


Figura 63. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 10,1% WO₃/BEA.

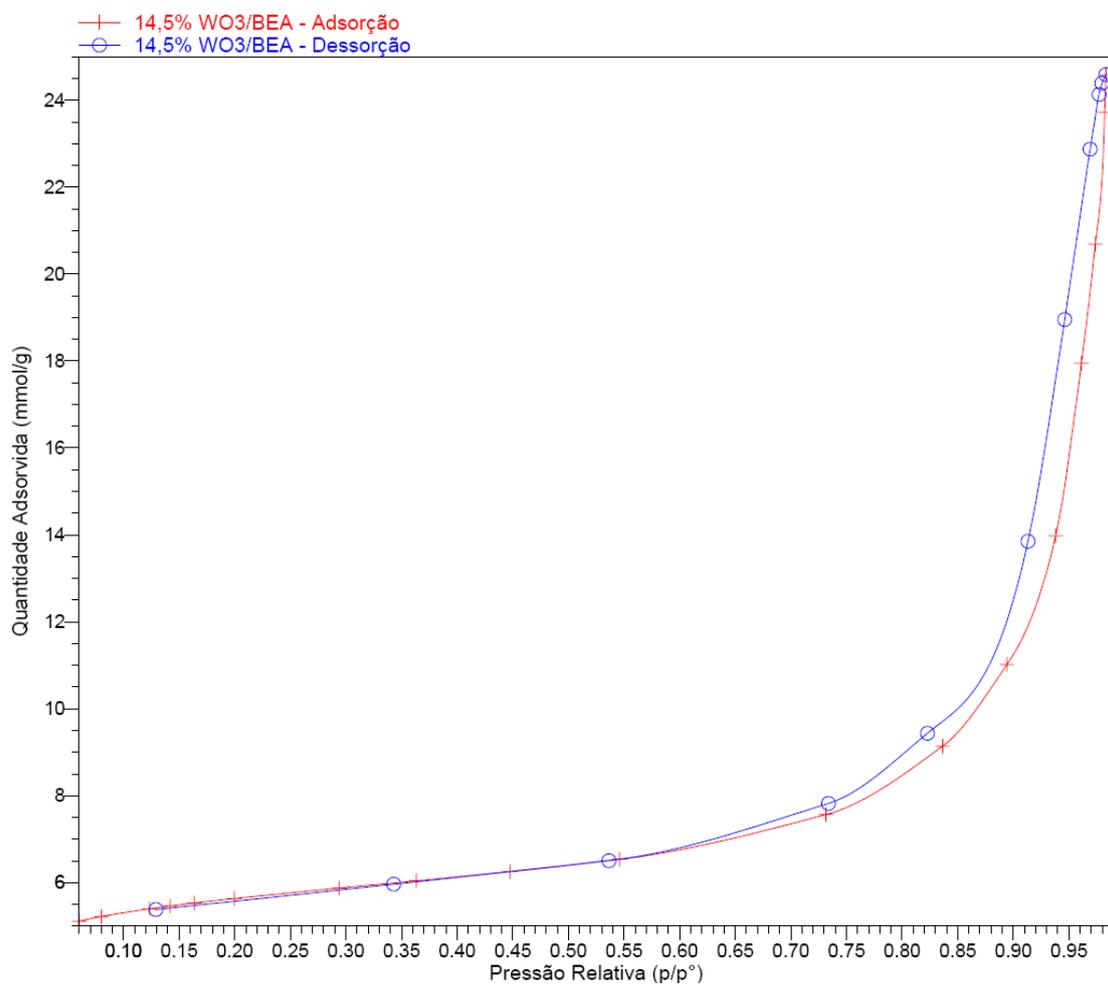


Figura 64. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 14,5% WO₃/BEA.

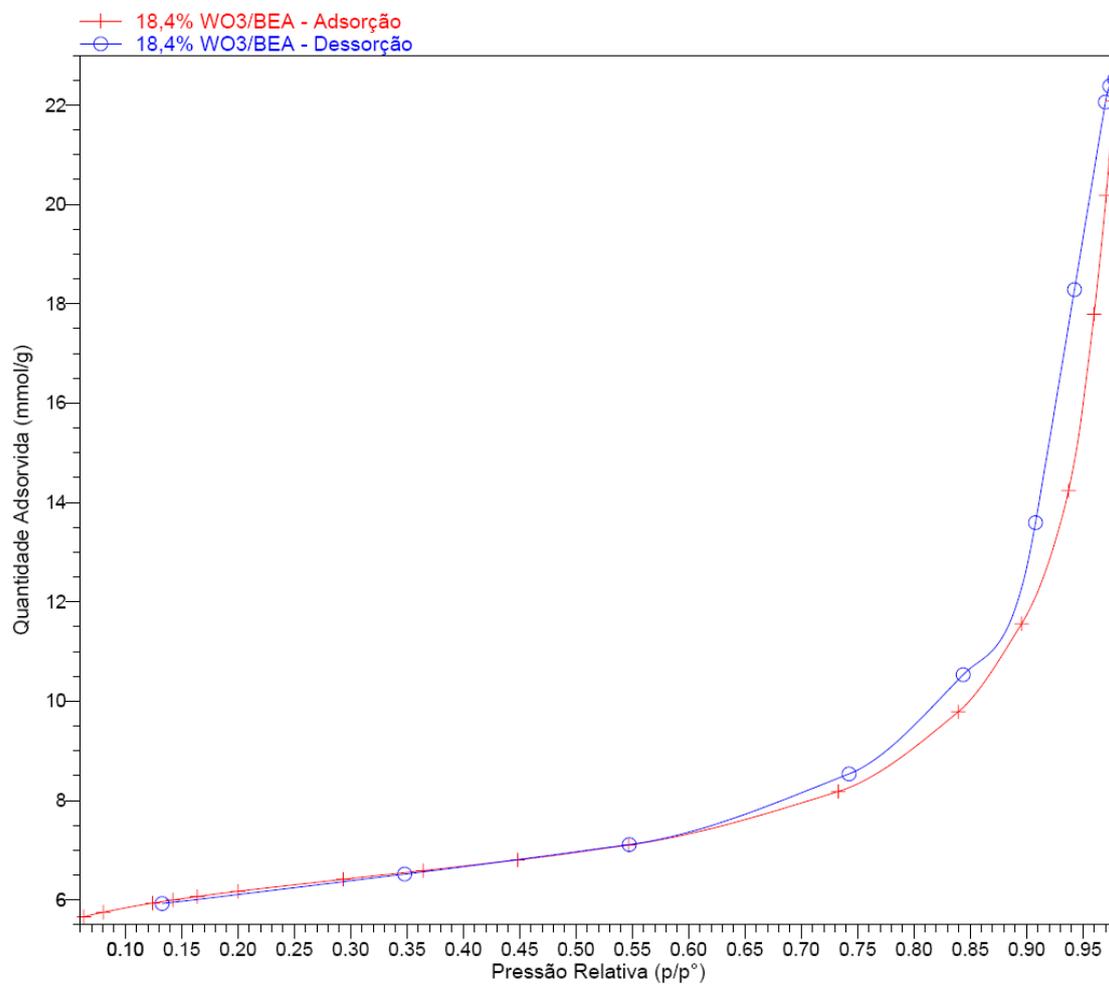


Figura 65. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da amostra 18,4% WO₃/BEA.

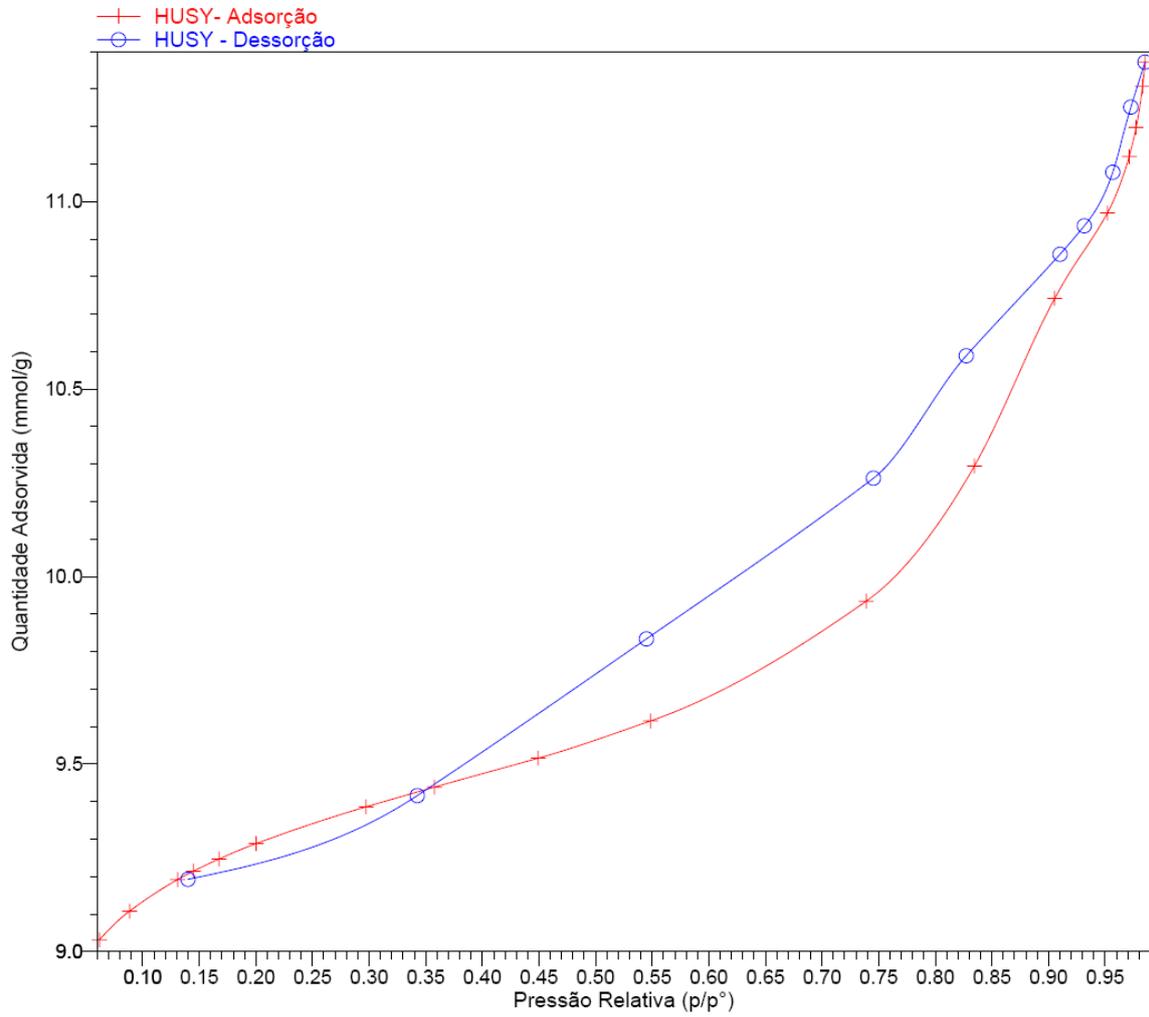


Figura 66. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da zeólita HUSY.

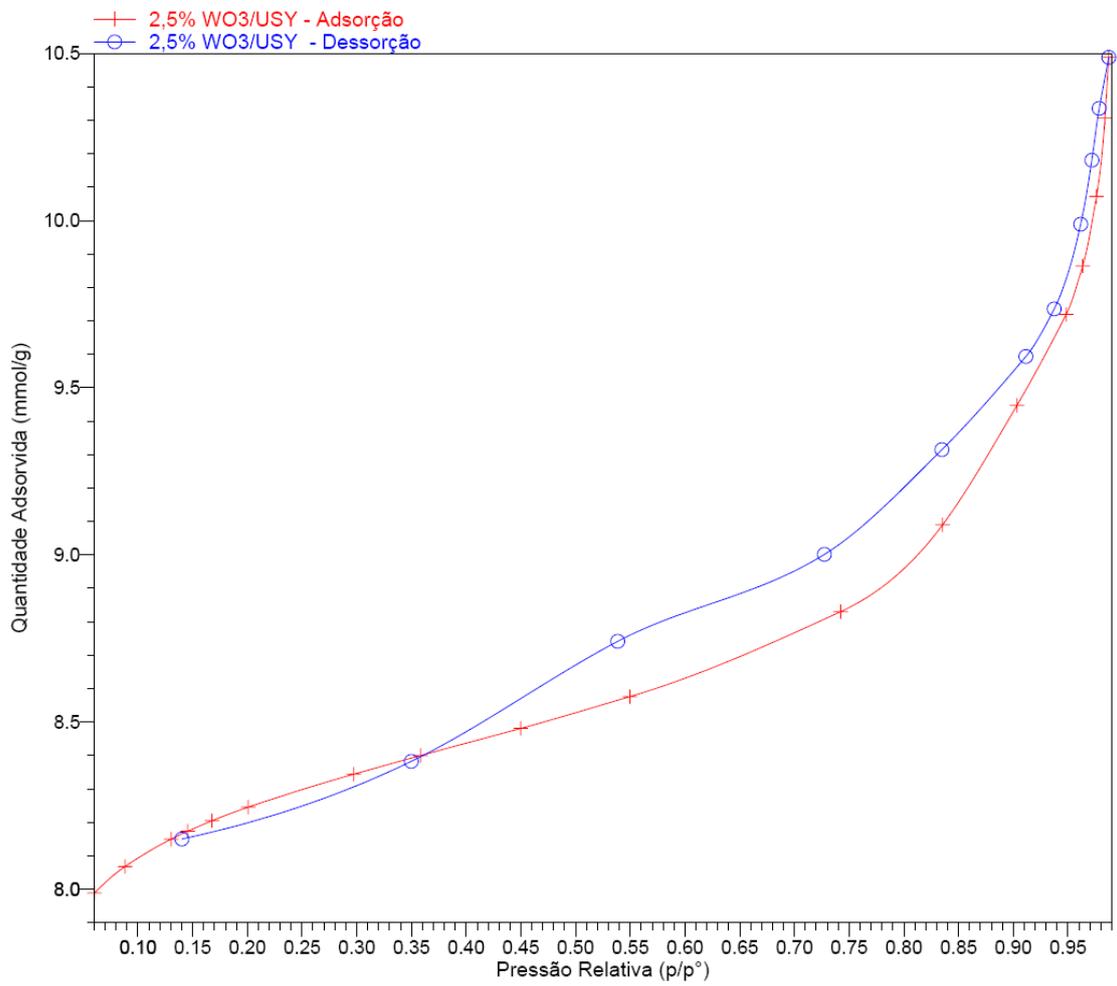


Figura 67. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 2,5% WO₃/USY.

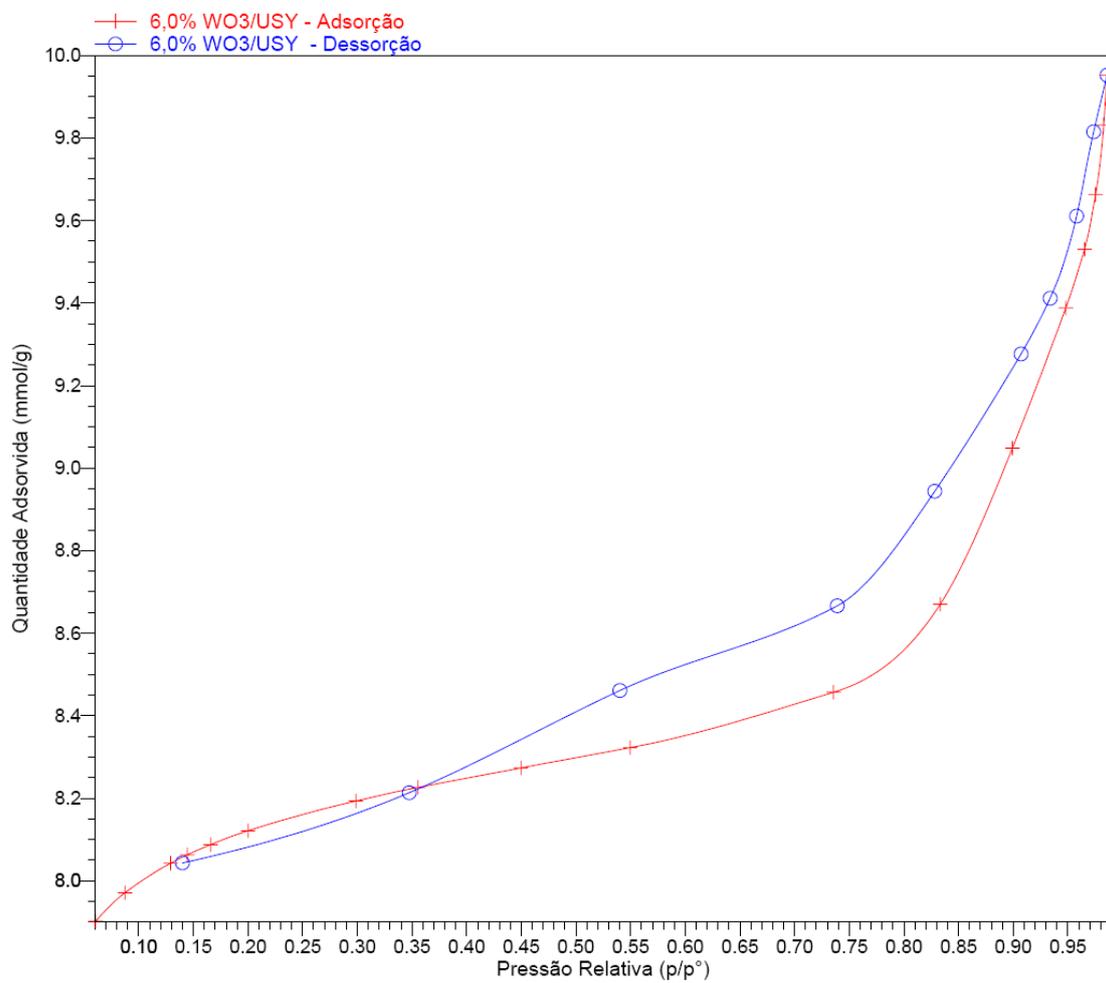


Figura 68. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 6,0% WO₃/USY.

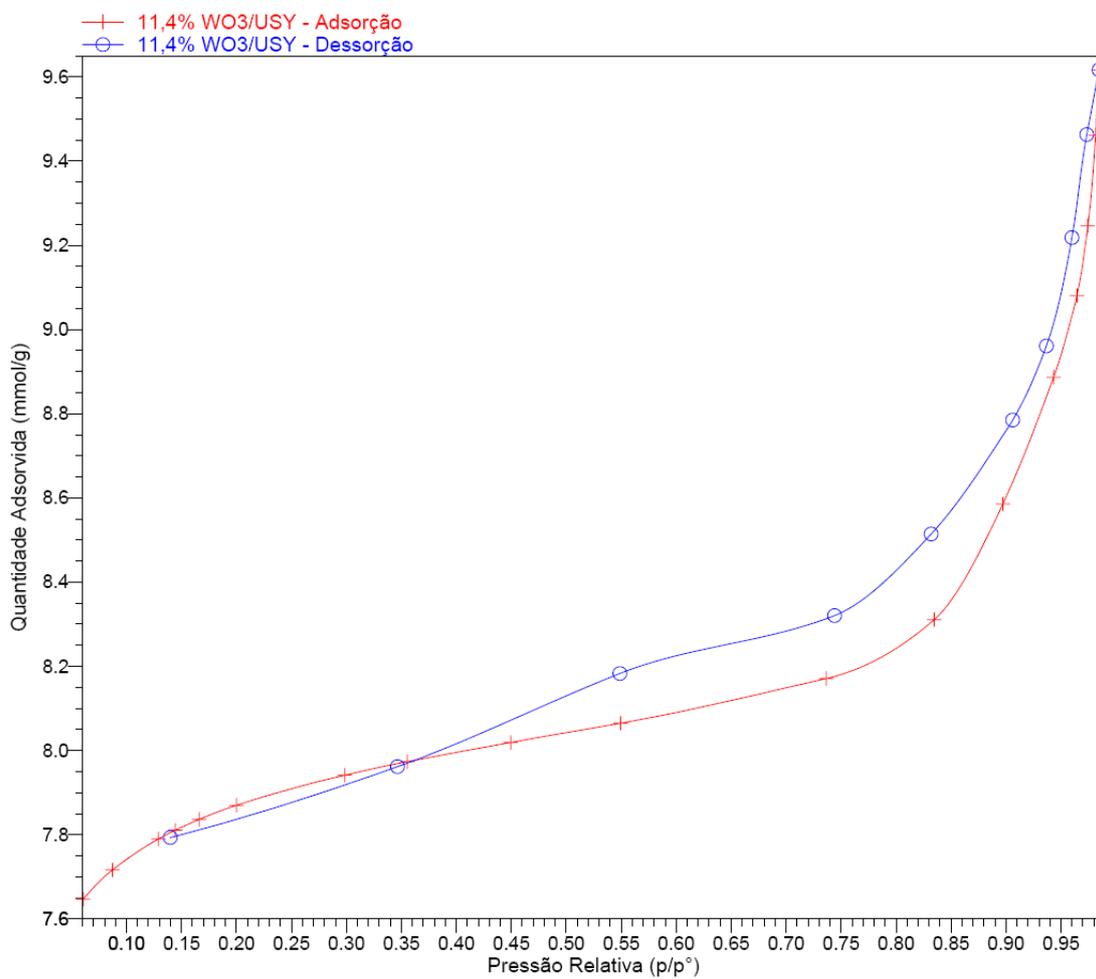


Figura 69. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 11,4% WO₃/USY.

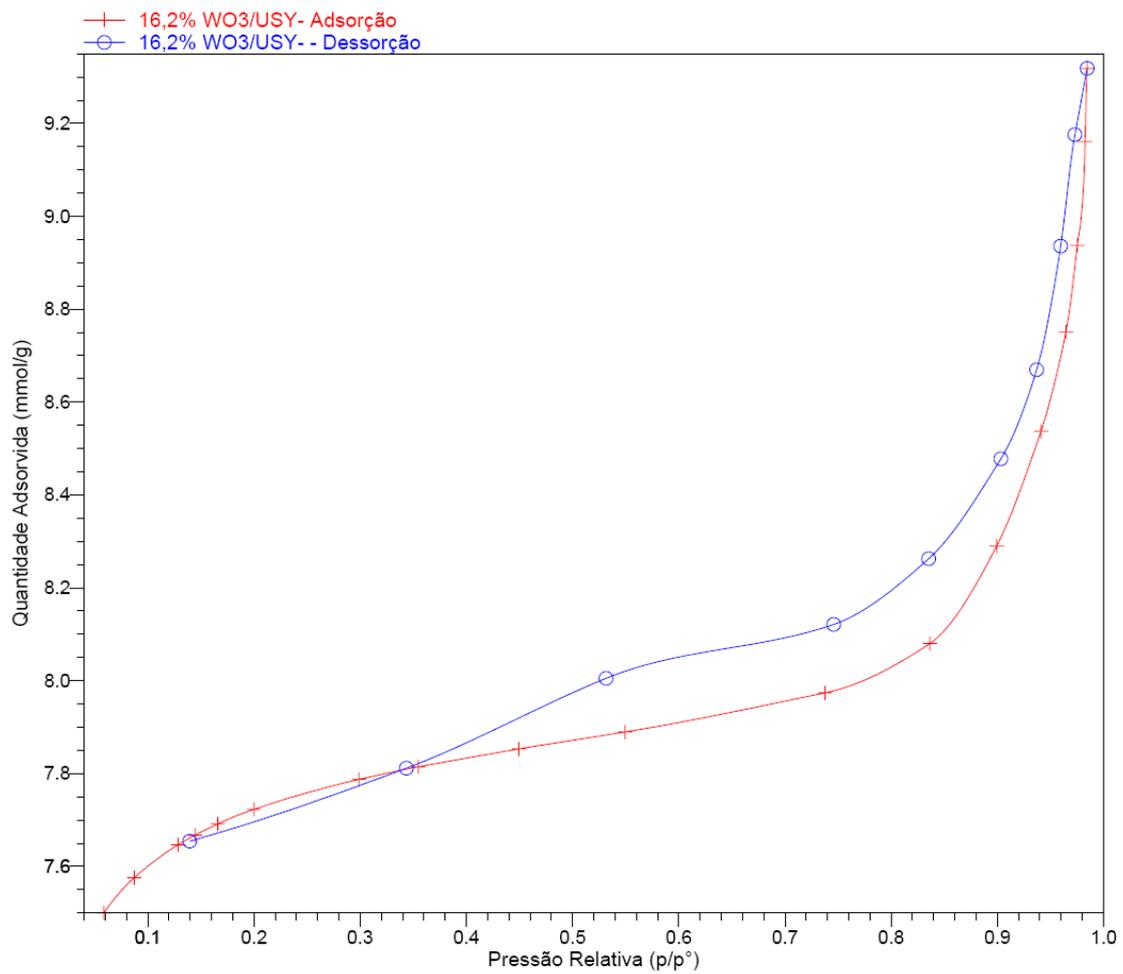


Figura 70. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 16,2% WO₃/USY.

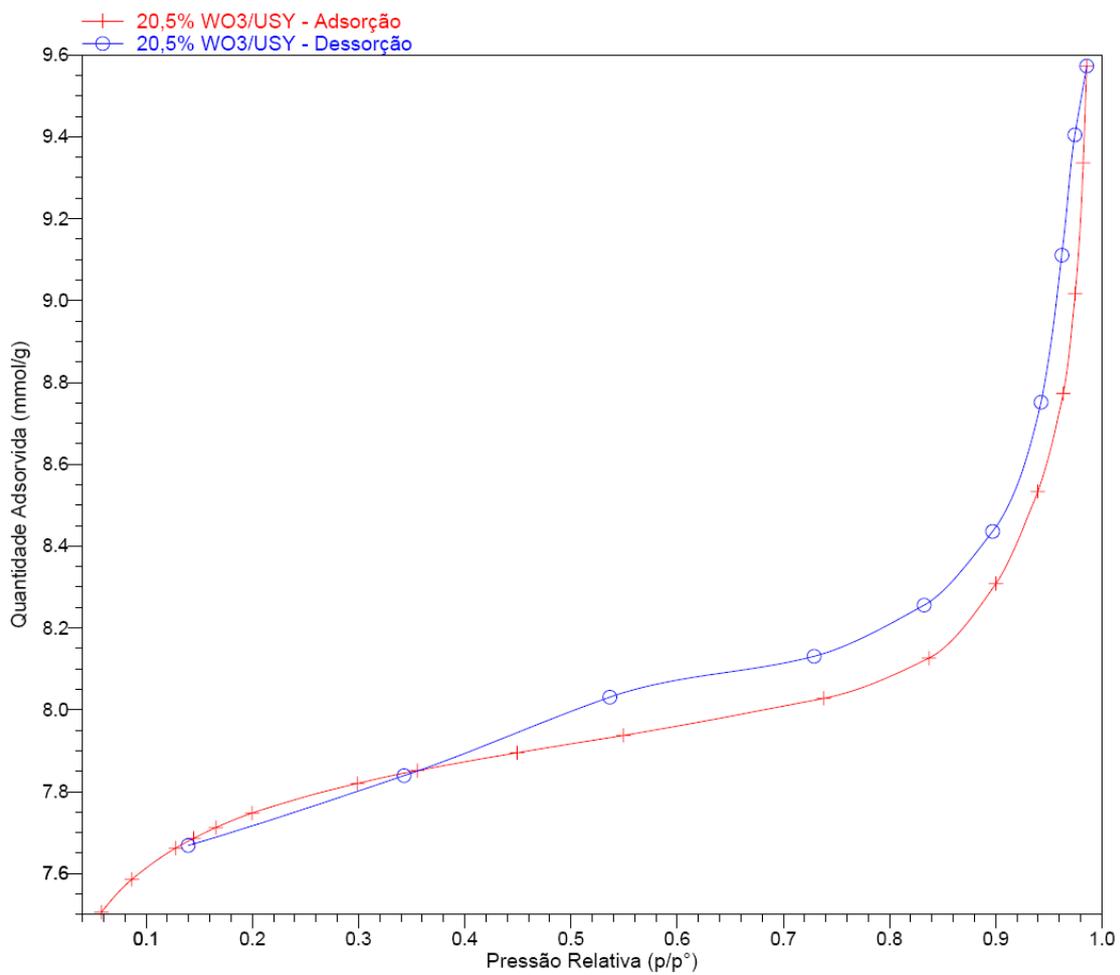


Figura 71. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da amostra 20,5% WO₃/USY.

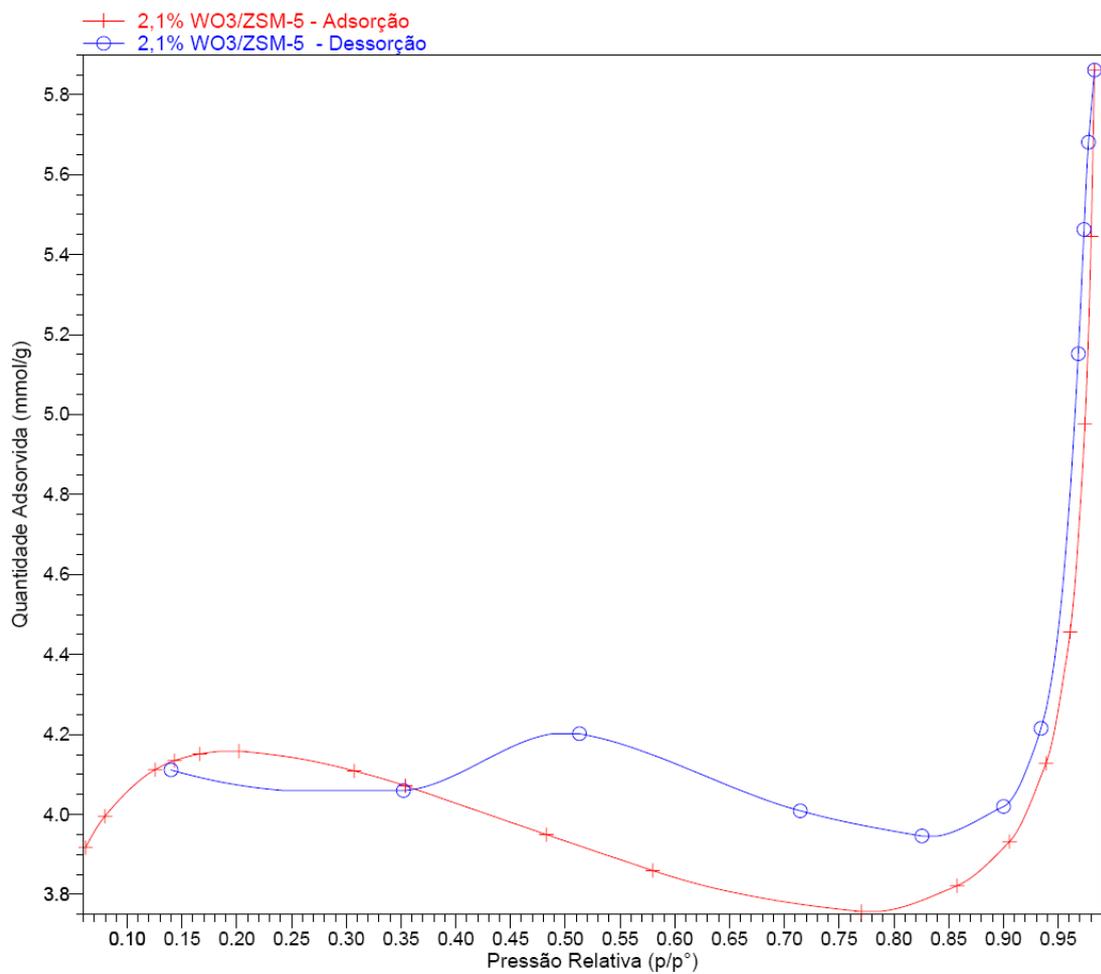


Figura 72. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da amostra 2,1% WO₃/ZSM-5.

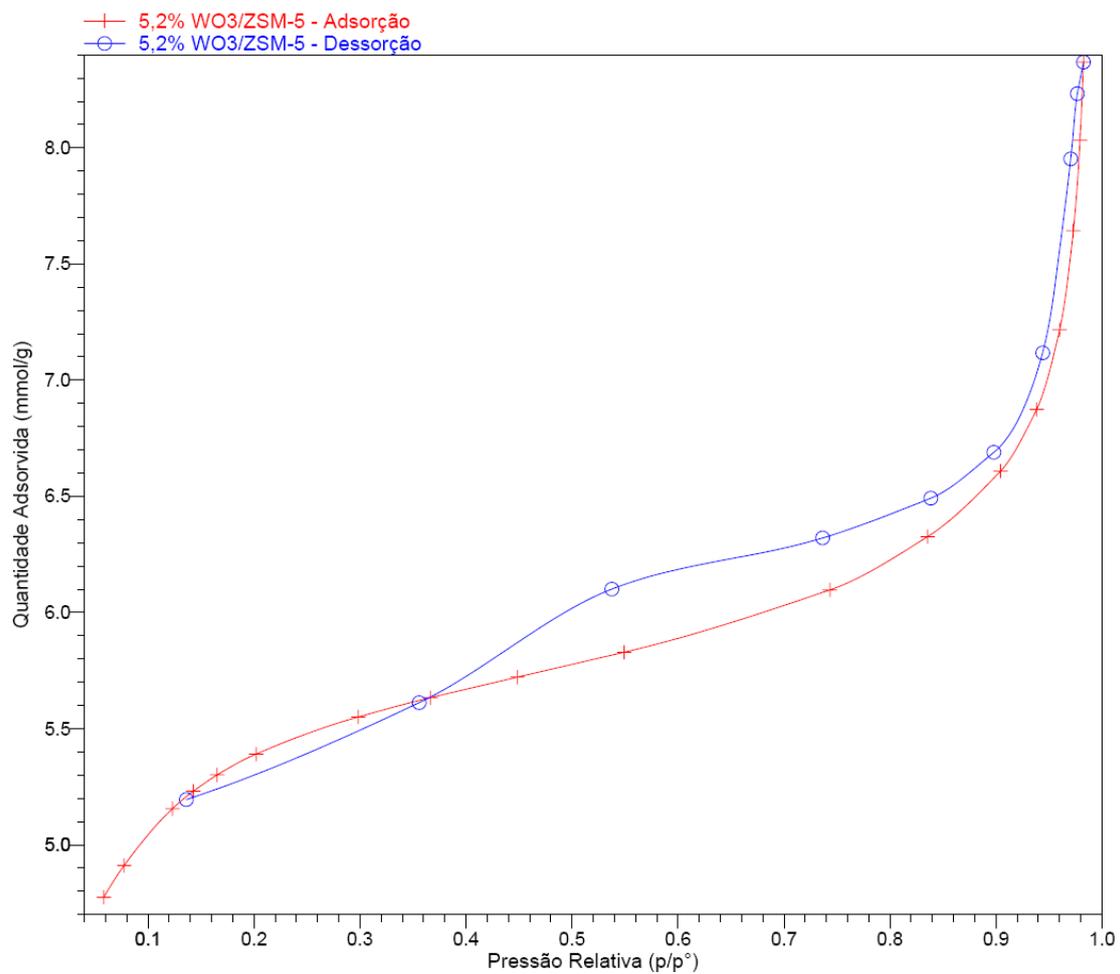


Figura 73. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 5,2% WO₃/ZSM-5.

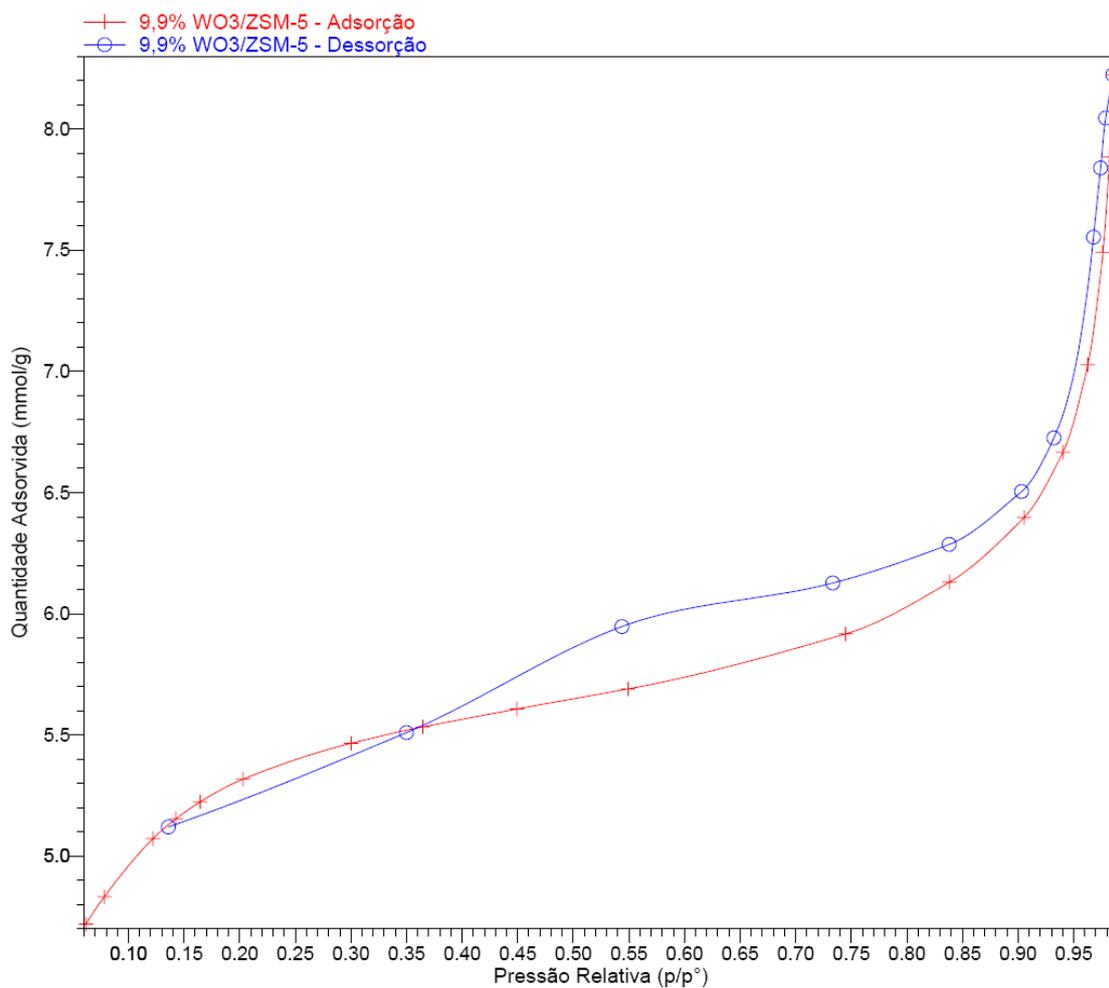


Figura 74. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 9,9% WO₃/ZSM-5.

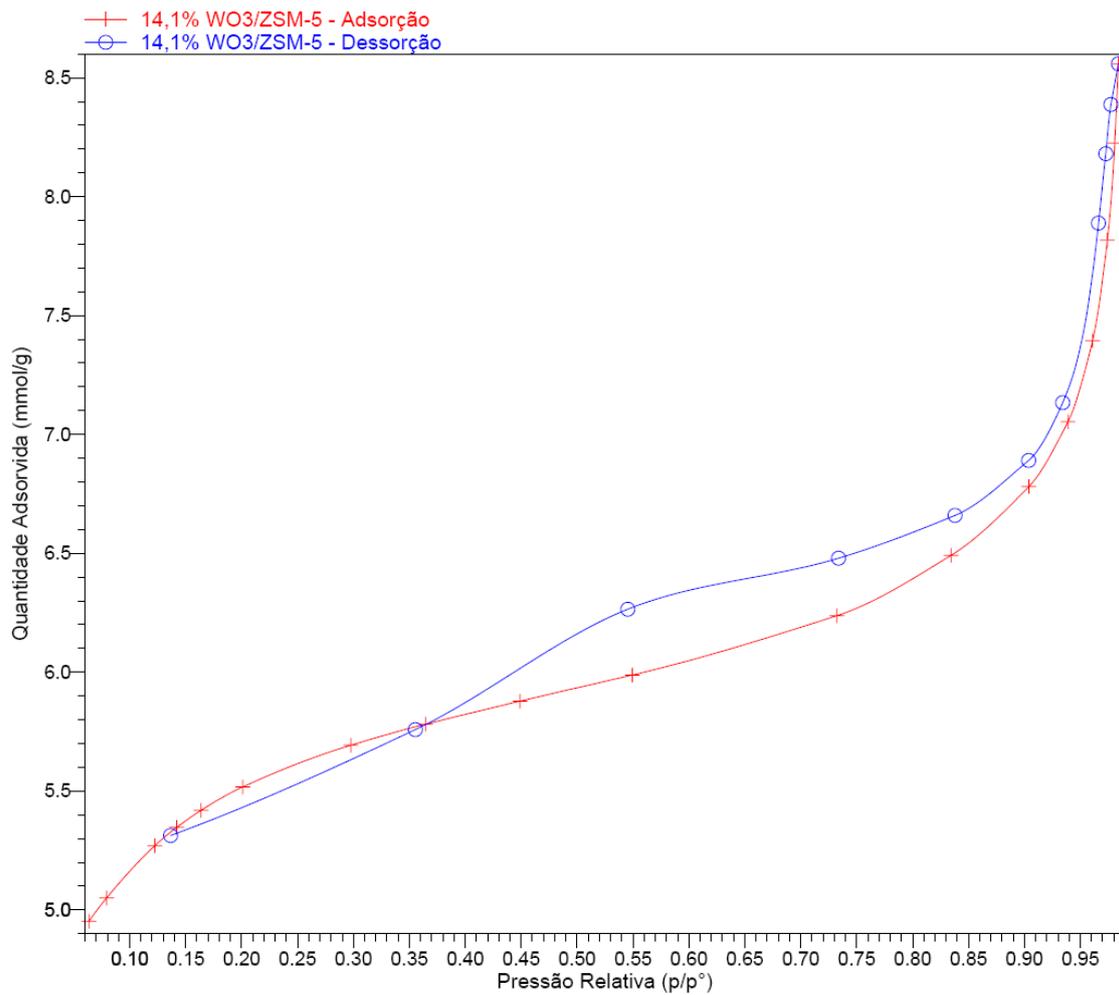


Figura 75. Isotherma de BET da adsorção/dessorção da amostra 14,1% WO₃/ZSM-5.

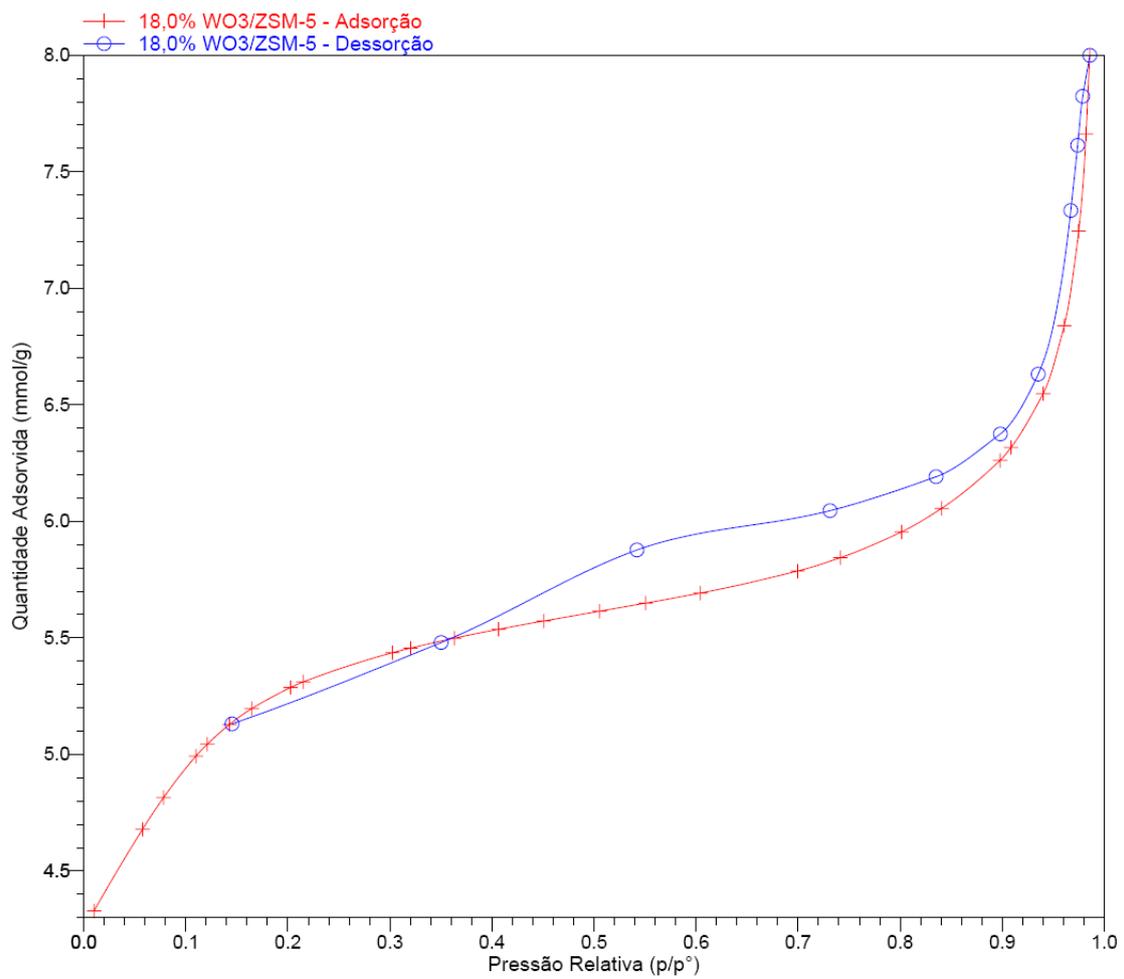


Figura 76. Isoterma de BET da adsorção/dessorção da amostra 18,0% WO₃/ZSM-5.

6.2 ANEXO II

Andréia Alves Costa
Curriculum Vitae

Janeiro/2011

Andréia Alves Costa

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Andréia Alves Costa

Nome em citações bibliográficas COSTA, A. A.; Costa, Andréia A.

Endereço profissional Universidade de Brasília, Instituto de Química
Campus Universitário Darcy Ribeiro
Asa Norte - Brasília

URL da home page: <http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatalise.htm>

Endereço eletrônico e-mail para contato : andreiaacosta@unb.br
e-mail alternativo : andreiacosta@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

- 2006 - 2011** Doutorado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Modificação de Zeólitas com Trióxido de Tungstênio para Aplicações em Catálise, Ano de obtenção: 2011
Orientador: Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Palavras-chave: Zeólitas, Trióxido de Tungstênio, catálise, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Áreas do conhecimento : Catálise
- 2009 - 2010** Doutorado Sandwiche em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Período sanduíche na University of Central Florida (Orientador : Andrés Dobal Campiglia)
Título: Modificação de Zeólitas com Trióxido de Tungstênio para Aplicações em Catálise e Adsorção, Ano de obtenção: 2011
Orientador: Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Extração em Fase Sólida, Espectroscopia Shpol'skii
Áreas do conhecimento : Química Analítica, Análise de Traços e Química Ambiental, Química Inorgânica
- 2004 - 2006** Mestrado em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Metaloporfirínicos Suportados em MCM - 41, Ano de obtenção: 2006
Orientador: Marcello Moreira Santos
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Palavras-chave: porfirina, sistema biomimético, catálise, meio ambiente
Áreas do conhecimento : Química Bio-Inorgânica, Química Inorgânica, Química dos Produtos Naturais
- 1999 - 2006** Graduação em Licenciatura Em Química.

Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: ZEÓLITAS E SUAS APLICAÇÕES: proposta de um texto didático para o Ensino Médio
Orientador: Joice de Aguiar Baptista

1999 - 2003 Graduação em Bacharelado Em Química.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

Formação complementar

2008 - 2008 Curso de curta duração em Treinamento de Operação no Analisador ASAP 2020.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2008 - 2008 Curso de curta duração em Escola de Catálise do VII ENCAT.
Sociedade Brasileira de Catálise, SBCAT, Rio De Janeiro, Brasil

2007 - 2007 Curso de curta duração em O Estado da Arte no Uso da Análise Térmica.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2006 - 2006 Curso de curta duração em Escola de Catálise.
Universidade Tiradentes, UNIT, Aracaju, Brasil

2006 - 2006 Catálise na Petroquímica.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

2005 - 2005 Fronteiras de Desafios na Química Inorgânica.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

2004 - 2004 Curso de curta duração em Introdução à Espectroscopia de Absorção Atômica.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2003 - 2003 Curso de curta duração em Química Bioinorgânica.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

2002 - 2002 Curso de curta duração em Processos de Combustão e a Poluição Atmosférica.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

2002 - 2002 Curso de curta duração em A Química dos Fármacos Remédios e Medicamentos.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2001 - 2001 Curso de curta duração em Gestão Ambiental de Resíduos.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2001 - 2001 Curso de curta duração em Introdução à Química Forense.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil

2001 - 2001 Curso de curta duração em Reciclagem de Polímeros.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2001 - 2001 Curso de curta duração em Feromônios.
Universidade Católica de Brasília, UCB-DF, Brasília, Brasil

1995 - 1998 Curso de Inglês.
Centro Interescolar de Línguas, CIL, Brasil

Atuação profissional

1. Universidade de Brasília - UNB

Vínculo institucional

2003 - 2004 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Outro (especifique) , Carga horária: 20, Regime: Dedicção Exclusiva

Atividades

2010 - 2013 Projetos de pesquisa, Instituto de Química
*Participação em projetos:
Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos em Processos de Relevância ao Meio Ambiente*

2009 - Atual Projetos de pesquisa, Instituto de Química
*Participação em projetos:
Óxidos Nanocristalinos: Correlação da Distribuição dos Sítios Ativos na Atividade Catalítica*

2009 - 2010 Projetos de pesquisa, Instituto de Química
*Participação em projetos:
Aplicação de Catalisadores com Base Zeolítica para Degradação de HPA e Determinação por Espectroscopia Shpol'skii*

2007 - 2010 Projetos de pesquisa, Instituto de Química
*Participação em projetos:
Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos para o Aproveitamento de Energia*

2006 - Atual Projetos de pesquisa, Instituto de Química
*Participação em projetos:
Projeto entre o LabCat-UnB e a Petrobrás em Biodiesel*

09/2003 - 06/2004 Estágio, Instituto de Química
*Estágio:
Atividades de preparo e acompanhamento das práticas nos laboratórios*

Projetos

2010 - 2013 Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos em Processos de Relevância ao Meio Ambiente
Descrição: Síntese e caracterização de materiais para aplicação em processos para aplicação ambiental
Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Integrantes: Andréia Alves Costa; José Alves Dias (Responsável)
Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

2009 - Atual Óxidos Nanocristalinos: Correlação da Distribuição dos Sítios Ativos na Atividade Catalítica

Descrição: Universidade de Brasília-Edital de Apoio a Pesquisa 2009

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Integrantes: Andréia Alves Costa; Sílvia Cláudia Loureiro Dias (Responsável)

Financiador(es): Universidade de Brasília-UNB

2009 - 2010 Aplicação de Catalisadores com Base Zeolítica para Degradação de HPA e Determinação por Espectroscopia Shpol'skii

Descrição: Projeto de pesquisa apresentado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) para obtenção de bolsa de estágio no exterior – Doutorado Sanduíche(SWE).

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa

Integrantes: Andréia Alves Costa (Responsável); ;

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

2007 - 2010 Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos para o Aproveitamento de Energia

Descrição: Proposta de reações de oxidação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa

Integrantes: Andréia Alves Costa; José Alves Dias (Responsável)

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

2006 - Atual Projeto entre o LabCat-UnB e a Petrobrás em Biodiesel

Descrição: Projeto aprovado pela Petrobrás em julho de 2006 sobre usos da glicerina proveniente da obtenção do biodiesel. Projeto do Grupo de Catálise do IQ/UnB (coordenador: Profa. Sílvia C. L. Dias; vice-coordenador: Prof. José Alves Dias).

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Integrantes: Andréia Alves Costa; Sílvia Cláudia Loureiro Dias (Responsável); Dias, José A.; Patricia Regina Sobral Braga

Financiador(es): Petróleo Brasileiro - Rio de Janeiro - Matriz-PETROBRAS

Áreas de atuação

1. Química Bio-Inorgânica
2. Química Inorgânica
3. Foto-Química Inorgânica
4. Catálise

Idiomas

Inglês Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Espanhol Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. BRAGA, P. R. S., COSTA, A. A., MACEDO, J. L., GHESTI, G. F., Paulo, M.S. (Monica Paulo de Souza), DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41: Evidence of strong hydrogen-bonding sites. *Microporous and Mesoporous Materials (Print)*, v.139, p.74 - 80, 2011.

Palavras-chave: MCM - 41, Sílica Gel, ZSM-5, Surface Acidity, Cal-Ad Method

Áreas do conhecimento: Química, Química Inorgânica, Catálise

Setores de atividade: Atividades profissionais, científicas e técnicas, Pesquisa e desenvolvimento científico

Referências adicionais: Inglês. Meio de divulgação: Vários

2. COSTA, A. A., Ghesti, Grace F., de Macedo, Julio L., Braga, Valdeilson S., Santos, Marcello M., Dias, José A., Dias, Sílvia C.L.

Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical*, v.282, p.149 - 157, 2008.

Palavras-chave: catálise, Imobilização

Referências adicionais: Inglês. Meio de divulgação: Meio digital

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. GHESTI, G. F., MACEDO, J. L., BRAGA, P. R. S., COSTA, A. A., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Investigação da Produção de Biodiesel Via Catálise Heterogênea: Influência das Propriedades Ácidas e Estruturais das Zeólitas HUSY e Ce/USY In: XXII CICAT-Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Viña del Mar.

Anais do XXII CICAT-Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010.

Referências adicionais: Chile/Português. Meio de divulgação: Impresso

2. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., SILVA, R.A. (Rebeca A. Silva), MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Estudo Comparativo da Acidez de Duas Peneiras Moleculares: MCM-41 e Al-MCM-41 In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação dos Búzios.

Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L., Rocha, R.O., Andrade, C.K.Z.

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita BEA e Sua Aplicação na Reação de Ciclização do Citronelal In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação dos Búzios.

Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, 2009.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, GHESTI, G. F., Pinto, D.S., DIAS, S.C. L., DIAS, J. A.

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 Para Aplicação em Reações de Esterificação In: XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 2008), 2008, Málaga.

Anais do XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 2008), 2008.

Referências adicionais: Espanha/Espanhol. Meio de divulgação: Impresso

5. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., SANTOS, M. M., DIAS, S.C. L.

Degradação de Corantes em Soluções Aquosas por Meio de Reação de Fenton, processo foto-Fenton e Reações Fotocatalíticas. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas.

Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

6. COSTA, A. A., GHESTI, G. F., MACEDO, Julio Lemos, SILVA, D., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L. Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 e Sua Aplicação em Reações de Esterificação In: XV Congresso Argentino de Catálise / 4º Congresso de Catálisis Del Mercosul, 2007, La Plata.

Anais do XV Congresso Argentino de Catálise / 4º Congresso de Catálisis Del Mercosul, 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. COSTA, A. A., BRAGA, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L. WO₃ Modified USY Zeolite for Biodiesel Production by FFA Esterification In: 239th American Chemical Society Meeting and Exposition, 2010, San Francisco.

Proceedings of 239th American Chemical Society Meeting and Exposition, 2010.

Referências adicionais : Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

2. COSTA, A. A., BRAGA, P. R. S., Rocha, R.O., Müller, J.M., Freitas, E.F., DIAS, S.C. L., DIAS, J. A.

Estudo da Influência do HPW na Seletividade ao Isopulegol Utilizando Catalisadores Mesoporosos Modificados In: Associação Brasileira de Química, 2009, Porto Alegre.

Anais da Associação Brasileira de Química, 2009.

Áreas do conhecimento : Catálise

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., OLIVEIRA, R.M.B.A. (Rodrigo M.B.A. Oliveira), Freitas, E.F., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Síntese e Caracterização de Catalisadores de HPW Suportados na Zeólita BEA In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

Anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4. MACEDO, Julio Lemos, Paulo, M.S. (Monica Paulo de Souza), COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41 : Evidence of strong hydrogen bonding sites. In: 236th American Chemical Society National Meeting and Exposition, 2008, Philadelphia.

Proceedings of 236th American Chemical Society National Meeting and Exposition, 2008.

Referências adicionais : Estados Unidos/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

5. SOBRAL, P. R. S., Costa, Andréia A., Silva, J.C.M., Fillipe A.C. Garcia, DIAS, J. A., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, S.C. L., SILVA, R.A. (Rebeca A. Silva)

Síntese, Caracterização e Comparação de Si-MCM-41 e Al-MCM-41 na Reação de Esterificação do Ácido Oléico Com Etanol In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.

Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

6. GHESTI, G. F., MACEDO, Julio Lemos, Figueredo, E.S., COSTA, A. A., Parente, V.C.I., Resck, I.S., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Determinação de Biodiesel por Espectroscopia Raman e H RMN Durante a Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007

Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

7. COSTA, A. A., SILVA, D., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, S.C. L., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., COTRIM, A. B. A.

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 Utilizando uma metodologia Alternativa de Síntese In: II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química e V Semana da Química da Universidade Católica de Brasília, 2007, Brasília - DF.

Anais do II Encontro da Sociedade Brasileira de Química e V Semana da Química da

Universidade Católica de Brasília. , 2007.

Palavras-chave: Zeólitas, ZSM-5, Modificação de catalisadores

Áreas do conhecimento : Catálise

Setores de atividade : Fabricação de Catalisadores, Fabricação de Outros Produtos Químicos

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

8. COSTA, A. A., SILVA, D., MACEDO, Julio Lemos, GHESTI, G. F., COTRIM, A. B. A., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 Utilizando uma Metodologia Alternativa de Síntese In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

9. COSTA, A. A., GHESTI, G. F., MACEDO, Julio Lemos, BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L., SANTOS, M. M.

Metalloporphyrins catalysts anchored on MCM-41 for the selective oxidation of cyclohexene In: 233ª American Chemical Society Meeting, 2007, Chicago.

Proceedings of the 233ª American Chemical Society Meeting. , 2007.

Palavras-chave: Metaloporfirina, MCM - 41, Reações de Oxidação

Áreas do conhecimento : Catálise

Setores de atividade : Fabricação de Catalisadores, Fabricação de Outros Produtos Químicos

Referências adicionais : Estados Unidos/Inglês.

10. MACEDO, Julio Lemos, GHESTI, G. F., COSTA, A. A., Figueredo, E.S., COTRIM, A. B. A., Silva, M.G.L., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Potencialidade da Espectroscopia Raman no Monitoramento e Quantificação de Biodiesel Obtido por Esterificação de Ácidos Graxos In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007

Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

11. COSTA, A. A., SANTOS, M. M., SOBRAL, P. R. S.

Reações de Oxidação do Ciclohexeno Catalisadas Pelo MnTPPCI / MCM - 41, Utilizando H₂O₂ e TBHP In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia - SP.

Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2006. v.1.

Palavras-chave: Metaloporfirina, MCM - 41, Reações de Oxidação

Áreas do conhecimento : Química de Interfaces, Química dos Produtos Naturais, Química Bio-Inorgânica

Setores de atividade : Atividades No Campo das Nanotecnologias e Desenvolvimento de Nanoprodutos, Produtos e Processos Biotecnológicos, Produtos e Serviços Voltados Para A Defesa e Proteção do Meio Ambiente, Incluindo O Desenvolvimento Sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br]

12. COSTA, A. A., SANTOS, M. M., SOBRAL, P. R. S.

Degradação de Dois Diferentes Corantes Azo Pelos Métodos Fenton, Foto-fenton e Fotocatálise Heterogênea e suas Comparações In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.

Anais da 28ª Reunião da Sociedade brasileira de Química. , 2005. v.1.

Palavras-chave: Vermelho Congo, Preto de Eriocromo T, Processos Oxidativos Avançados

Áreas do conhecimento : Análise de Traços e Química Ambiental

Setores de atividade : Produtos e Serviços Voltados Para A Defesa e Proteção do Meio Ambiente, Incluindo O Desenvolvimento Sustentado

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br]

13. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., PERSCH, C., SANTOS, M. M.

Imobilização de Clorofila em Sílica Gel: Um Experimento Multidisciplinar In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.

Anais da 28ª RA da SBQ. , 2005. v.1.

Palavras-chave: Sílica Gel, Clorofila, Imobilização

Áreas do conhecimento : Química Bio-Inorgânica

Setores de atividade : Educação Superior

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br]

14. COSTA, A. A., NASCIMENTO, A. S., CAVALCANTE, R. A. F., SANTOS, M. M.

Degradação de Carbaril em Soluções Aquosas Utilizando Reação de Fenton: Análise por Radiação UV In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso

Latinoamericano de Química, 2004, Salvador - BA.

Anais da 27ª RA da SBQ., 2004. v.1.

Palavras-chave: Fenton, Carbaril, Análise por UV

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Setores de atividade: Outros

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: [http://www.s bq.org.br]

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. COSTA, A. A., BRAGA, P. R. S., Müller, J.M., MACEDO, J. L., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L. Aplicação de Espectroscopia Raman para Identificação de Espécies WO₃ Suportadas na Zeólita USY In: 8º Encontro da Regional Norte, Nordeste e Centro-Oeste da SBCat, 2010, Natal.

Anais do 8º Encontro da Regional Norte, Nordeste e Centro-Oeste da SBCat., 2010.

Referências adicionais: Brasil/Português.

2. BRAGA, P. R. S., COSTA, A. A., Rebeca A. Silva, Müller, J.M., Freitas, E.F., OLIVEIRA, R.M.B.A. (Rodrigo M.B.A. Oliveira), Rocha, R.O., MACEDO, J. L., Dias, José A., DIAS, S.C. L. Utilização das Peneiras Moleculares Si-MCM-41 e Al-MCM-41 na Reação de Ciclização Intramolecular do (+) Citronelal In: 8º Encontro da Regional Norte, Nordeste e Centro-Oeste da SBCat, 2010, Natal.

Anais do 8º Encontro da Regional Norte, Nordeste e Centro-Oeste da SBCat. Natal - RN: , 2010.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. COSTA, A. A., BRAGA, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L. Catalisador WO₃/ZSM-5 modificado para produção de biodiesel In: 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - RBTB, 2009, Brasília.

Anais do 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - RBTB., 2009.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, Said D.S., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita BEA Para Aplicação em Reações de Esterificação In: VII Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise, 2008, Salvador.

Anais do VII Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise., 2008.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital, Home page: [http://www.unifacs.br/encat]

5. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., SILVA, R.A. (Rebeca A. Silva), OLIVEIRA, R.M.B.A. (Rodrigo M.B.A. Oliveira), MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Síntese, caracterização e aplicação do H3PW12O₄₀ suportado em Si-MCM-41 na reação de esterificação do ácido oléico In: VII Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise, 2008, Salvador.

Anais do VII Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise., 2008.

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

6. COSTA, A. A., DIAS, S.C. L., DIAS, J. A., MACEDO, Julio Lemos, BRAGA, V. S., SANTOS, M. M.

Síntese, Caracterização e Aplicação do Catalisador Metaloporfirínico Fe(TPP)Cl Suportado em MCM-41 na Reação de Oxidação do Ciclohexeno In: 6º Encontro de Catálise - CAJUCAT, 2006, Aracaju - SE.

Anais do 6º Encontro de Catálise - CAJUCAT., 2006.

Palavras-chave: Metaloporfirina, MCM - 41, Reações de Oxidação

Áreas do conhecimento: Catálise

Setores de atividade: Fabricação de Catalisadores, Fabricação de Outros Produtos Químicos

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Apresentação de Trabalho

1. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., SILVA, R.A. (Rebeca A. Silva), MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Estudo Comparativo da Acidez de Duas Peneiras Moleculares: MCM-41 e Al-MCM-41, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Local: Armação dos Búzios, Rio de Janeiro, Brasil; Cidade: Armação dos Búzios; Evento: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

2. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L., Rocha, R.O., Andrade, C.K.Z.

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita BEA e Sua Aplicação na Reação de Ciclização do Citronelal, 2009. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Local: Armação dos Búzios, Rio de Janeiro, Brasil; Cidade: Armação dos Búzios; Evento: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

3. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., MACEDO, Julio Lemos, Said D.S., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita BEA Para Aplicação em Reações de Esterificação, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Cidade: Salvador-BA; Evento: VII Encontro da Regional Norte, Nordeste e Centro-Oeste da SBCat-ENCAT; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

4. MACEDO, Julio Lemos, Paulo, M.S. (Monica Paulo de Souza), COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41: Evidence of strong hydrogen bonding sites., 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários; Cidade: Philadelphia-PA-USA; Evento: 236th American Chemical Society National Meeting and Exposition; Inst.promotora/financiadora: American Chemical Society

5. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., OLIVEIRA, R.M.B.A. (Rodrigo M.B.A. Oliveira), MACEDO, Julio Lemos, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Síntese, Caracterização e Aplicação do H3PW12O40 Suportado em MCM-41 Na Reação de Esterificação do Ácido Oléico, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Cidade: Salvador-BA; Evento: VII Encontro da Regional Norte, Nordeste e Centro-Oeste da SBCat - ENCAT; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

6. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., Silva, J.C.M., Fillipe A.C. Garcia, DIAS, J. A., DIAS, S.C. L., MACEDO, Julio Lemos

Síntese, Caracterização e Comparação de Si-MCM-41 e Al-MCM-41 na Reação de Esterificação do Ácido Oléico com Etanol, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Home page: www.sbcq.org.br; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

7. SOBRAL, P. R. S., COSTA, A. A., SANTOS, M. M., DIAS, S.C. L.

Degradação de Corantes em Soluções Aquosas por Meio de Reações de Fenton, Foto-Fenton e Reações Fotocatalíticas, 2007. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Cidade: Porto de Galinhas-PE; Evento: XIV Congresso Brasileiro de Catálise; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

8. COSTA, A. A., GHESTI, G. F., MACEDO, Julio Lemos, SILVA, D., Santos, L. A. P. (Libna A. Pinto dos Santos), DIAS, S.C. L., DIAS, J. A.

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 e sua Aplicação em Reações de Esterificação, 2007. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Cidade: La Plata; Evento: XV Congresso Argentino de Catálisis e 4º Congresso de Catálise do Mercosul

9. COSTA, A. A., SILVA, D., MACEDO, Julio Lemos, GHESTI, G. F., COTRIM, A. B. A., DIAS, J. A., DIAS, S.C. L.

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 Utilizando Uma Metodologia Alternativa de Síntese, 2007. (Outra,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Local: Universidade Católica de Brasília; Evento: II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Universidade Católica de Brasília

10. COSTA, A. A., PERSCH, C., SANTOS, M. M., SOBRAL, P. R. S.

Imobilização de Clorofila em Sílica-Gel: Um experimento Multidisciplinar, 2006. (Outra,Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais : Brasil/Português; Cidade: Brasília; Evento: I Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

11. COSTA, A. A., SOBRAL, P. R. S., SANTOS, M. M.
Reações de Oxidação do Cicloexeno Catalisadas pelo MnTPPCI/MCM-41, Utilizando H₂O₂ e TBHP, 2006. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: MCM - 41, Metaloporfirina, Reações de Oxidação

Áreas do conhecimento: Catálise

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.sbq.org.br; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

12. COSTA, A. A., DIAS, S.C. L., DIAS, J. A., MACEDO, Julio Lemos, BRAGA, V. S., SANTOS, M. M.

Síntese, Caracterização e Aplicação do Catalisador Metaloporfirínico Fe(TPP)Cl/MCM-41 na Reação de Oxidação do Cicloexeno, 2006. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português; Cidade: Aracaju-SE; Evento: 6º Encontro de Catálise

13. COSTA, A. A., PERSCH, C., SANTOS, M. M., SOBRAL, P. R. S.
Imobilização de Clorofila em Sílica-Gel: Um Experimento Multidisciplinar, 2005. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso, Home page: www.sbq.org.br; Cidade: Poços de Caldas; Evento: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul**, 2009. (Congresso)

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita BEA e Sua Aplicação na Reação de Ciclicização do Citronelal.

2. Apresentação Oral no(a) **VII Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise**, 2008. (Encontro)

Estudo da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita BEA Para Aplicação em Reações de Esterificação.

3. Apresentação Oral no(a) **XV Congresso Argentino de Catálise / 4º Congresso de Catálisis Del Mercosul**, 2007. (Congresso)

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 e Sua Aplicação em Reações de Esterificação.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química**, 2007. (Encontro)

Investigação da Influência do WO₃ na Acidez da Zeólita ZSM-5 Utilizando uma Metodologia Alternativa de Síntese.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **6º Encontro de Catálise - CAJUCAT**, 2006. (Encontro)

Síntese, Caracterização e Aplicação do Catalisador Metaloporfirínico Fe(TPP)Cl Suportado na MCM-41 na Reação de Oxidação do Cicloexeno.

6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006. (Congresso)

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Áreas do conhecimento: Química de Interfaces, Química dos Produtos Naturais, Química Bio-Inorgânica

7. Apresentação de Poster / Painel no(a) **6º Encontro de Catálise**, 2006. (Encontro)

6º Encontro de Catálise Norte / Nordeste / Centro - Oeste.

Áreas do conhecimento: Química de Interfaces, Química dos Produtos Naturais, Química Bio-Inorgânica

8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005. (Congresso)

28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Áreas do conhecimento : Química de Interfaces, Química dos Produtos Naturais, Química Bio-Inorgânica

9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXVI Congresso Latinoamericano de Química**, 2004. (Congresso)

XXVI Congresso Latinoamericano de Química.

Áreas do conhecimento : Química de Interfaces, Química dos Produtos Naturais, Química Bio-Inorgânica

10. Apresentação de Poster / Painel no(a) **27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004. (Congresso)

27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Áreas do conhecimento : Química de Interfaces, Química dos Produtos Naturais, Química Bio-Inorgânica

11. Apresentação de Poster / Painel no(a) **26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2003. (Congresso)

26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

12. Apresentação de Poster / Painel no(a) **II Encontro do Centro-Oeste de Química**, 2002. (Encontro)

II Encontro do Centro-Oeste de Química.

13. Apresentação de Poster / Painel no(a) **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2002. (Congresso)

25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

14. Apresentação de Poster / Painel no(a) **I Encontro Regional de Química**, 2001. (Encontro)

I Encontro Regional de Química.

15. Apresentação de Poster / Painel no(a) **24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2001. (Congresso)

24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódico.....	2
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	26
Apresentações de Trabalhos (Congresso).....	11
Apresentações de Trabalhos (Outra).....	2

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	9
Participações em eventos (encontro).....	6

Citações em bases bibliográficas

Web of Science Número total de citações : 12

Número de trabalhos : 1

Data : 30/06/2010

Fator H: 1

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações: Costa A.A.

6.3 ANEXO II

Artigos Publicados